

(43) 国際公開日  
2006年6月29日 (29.06.2006)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2006/068200 A1

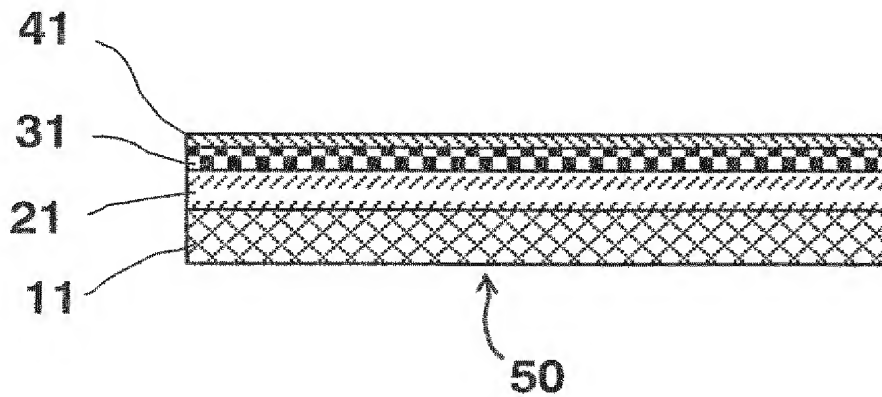
- (51) 国際特許分類:  
G02B 1/11 (2006.01) G02F 1/1335 (2006.01)  
G02B 1/10 (2006.01) G02B 5/30 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2005/023527
- (22) 国際出願日: 2005年12月21日 (21.12.2005)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願 2004-375001  
2004年12月24日 (24.12.2004) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 松下電工株式会社 (MATSUSHITA ELECTRIC WORKS, LTD.) [JP/JP]; 〒5718686 大阪府門真市大字門真 1048 Osaka (JP). 日本ゼオン株式会社 (ZEON CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008246 東京都千代田区丸の内一丁目6番2号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 山木 健之 (YAMAKI, Takeyuki) [JP/JP]; 〒5718686 大阪府門真市大字門真 1048 Osaka (JP). 横川 弘 (YOKOGAWA,

- Hiroshi) [JP/JP]; 〒5718686 大阪府門真市大字門真 1048 Osaka (JP). 辻本 光 (TSUJIMOTO, Akira) [JP/JP]; 〒5718686 大阪府門真市大字門真 1048 Osaka (JP). 福崎 僚三 (FUKUZAKI, Ryoza) [JP/JP]; 〒5718686 大阪府門真市大字門真 1048 Osaka (JP). 曾根 篤 (SONE, Atsushi) [JP/JP]; 〒1008246 東京都千代田区丸の内一丁目6番2号 日本ゼオン株式会社内 Tokyo (JP). 豊嶋 哲也 (TOYOSHIMA, Tetsuya) [JP/JP]; 〒1008246 東京都千代田区丸の内一丁目6番2号 日本ゼオン株式会社内 Tokyo (JP). 吉原 真紀 (YOSHIIHARA, Masanori) [JP/JP]; 〒1008246 東京都千代田区丸の内一丁目6番2号 日本ゼオン株式会社内 Tokyo (JP). 荒川 公平 (ARAKAWA, Kohei) [JP/JP]; 〒1008246 東京都千代田区丸の内一丁目6番2号 日本ゼオン株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 内田 幸男, 外 (UCHIDA, Yukio et al.); 〒1050014 東京都港区芝二丁目5番10号 サニーポート芝 1005 内田特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW,

[続葉有]

(54) Title: OPTICAL LAMINATED FILM FOR LIQUID CRYSTAL DISPLAY DEVICE

(54) 発明の名称: 液晶表示装置用光学積層フィルム



(57) Abstract: An optical laminated film for a liquid crystal display device is provided by successively laminating a hard coat layer and a low refraction index layer including an aerogel, on one surface of a base material film including a transparent resin, directly or through other layer. The optical laminated film satisfies the following inequalities [1-3], where  $n_H$  is a refraction index of the hard coat layer, and  $n_L$  is a refraction index of the low refraction index layer. [1]  $n_L \leq 1.37$  [2]  $n_H \geq 1.53$  [3]  $(n_H)^{1/2} - 0.2 < n_L < (n_H)^{1/2} + 0.2$

(57) 要約: 透明樹脂を含んでなる基材フィルムの片面に、直接または他の層を介してハードコート層およびエアロゲルを含んでなる低屈折率層をこの順に積層してなり、ハードコート層の屈折率を  $n_H$ 、低屈折率層の屈折率を  $n_L$  としたとき、以下の式〔1〕、〔2〕および〔3〕を満たす液晶表示装置用光学積層フィルム。〔1〕  $n_L \leq 1.37$  〔2〕  $n_H \geq 1.53$  〔3〕  $(n_H)^{1/2} - 0.2 < n_L < (n_H)^{1/2} + 0.2$

WO 2006/068200 A1



MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO,  
RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR,  
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),

OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

## 明 細 書

### 液晶表示装置用光学積層フィルム

#### 技術分野

- [0001] 本発明は、液晶表示装置用光学積層フィルムに関し、さらに詳しくは効率よく低光反射率を実現できる低屈折率層を積層した液晶表示装置用光学積層フィルムに関する。

#### 背景技術

- [0002] 液晶表示装置(以下、「LCD」と記す)用の偏光フィルムには、映り込み防止のために、低屈折率層を設ける加工処理が施されることがある。特に、野外などに用いられるLCDにおける偏光フィルムでは、高性能の反射防止機能の付与が求められている。そこで、基材フィルムの表面に多層膜または単層膜の低屈折率層を形成することが行われている。
- [0003] 多層膜の低屈折率層としては、相対的に高屈折率を有する膜と相対的に低屈折率を有する膜とをこの順に積層したもの(例えば、特許文献1を参照)がある。
- [0004] 膜を形成する方法としては、ゾルゲル法、真空蒸着法、スパッタリング法、化学気相析出法などが挙げられるが、いずれも高温や真空を伴う工程が含まれ、とりわけ基材を高温にする工程が含まれる場合には、高温プロセスにおいて樹脂基材が変形・変質が生じるおそれがあり、また膜の光学特性を変化させ、所望の反射防止膜を形成することが困難であった。また、真空成膜プロセスでは真空装置内で樹脂からガスが放出されるために膜の形成に必要な高真空が得られなくなって、所望の特性の反射防止膜を形成することが困難であった。
- [0005] さらに、低屈折率層を2以上の膜から構成する場合には、膜のコーティング操作が2回以上必要なために工程が複雑となるうえに、製造コストが高い、膜厚制御が困難である、低光反射率を達成することが困難であるなどの問題がある。
- [0006] 単層膜の低屈折率層としては、ガラス上にゾルゲル法で多成分の金属酸化物膜を形成し、次いで多成分の金属酸化物膜を加熱処理により分相させ、その後、分相した金属酸化物膜を弗化水素酸でエッチングして各相のエッチング速度の差を利用し

て多孔質化したもの(例えば、非特許文献1を参照)や、ガラス上にゾルゲル法により酸化マグネシウムと二酸化珪素との複合膜を形成させた後、高温でフッ素を含有するガス中にさらして酸素をフッ素と置換したもの(例えば、非特許文献2を参照)がある。

[0007] アミノ基を有する有機珪素化合物を少なくとも含む1種以上の有機珪素化合物またはその加水分解物を含有する塗布液を樹脂基材の表面に塗布し、さらに、塗布液を乾燥することにより樹脂基材の表面に第一次被膜を形成し、前記第一次被膜の上に屈折率が1.40以下であり、表面が凹凸形状である二酸化珪素膜を形成させたことを特徴とする低反射樹脂基材が提案されている(特許文献2)。特許文献2によれば、低温プロセスで、密着性良く樹脂基材の全面に同時に形成することができると記載されている。

[0008] しかしながら、特許文献2に記載されている低反射樹脂基材を特に液晶表示装置に使用すると、視認性(例えば、輝度)が悪くなったり、明暗表示のコントラストが悪くなったりすることがある。そこで更なる改善が求められている。

[0009] 特許文献1:特開平4-357134号公報

特許文献2:特開2002-328202号公報

非特許文献1:S. P. Mukherjeeら、J. Non-Cryst. Solids, Vol. 48, p177(1982)

非特許文献2:J. H. Simmonsら、J. Non-Cryst. Solids, Vol. 178, p166(1994)

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0010] 従って、本発明の目的は、従来のものよりも、光反射率が低く、グレアや映り込みが少なく、視認性に優れ、さらに液晶表示装置に用いたとき、明暗表示でのコントラストに優れる光学積層フィルムを提供することにある。

課題を解決するための手段

[0011] かくして、本発明によれば、下記(1)～(13)の液晶表示装置用光学積層フィルムが提供される。

[0012] (1) 透明樹脂を含んでなる基材フィルムの片面に、直接または他の層を介してハードコート層およびエアロゲルを含んでなる低屈折率層をこの順に積層してなり、ハードコート層の屈折率を $n_H$ 、低屈折率層の屈折率を $n_L$ としたとき、以下の式[1]、[2]および[3]を満たす液晶表示装置用光学積層フィルム。

$$[1] \quad n_L \leq 1.37$$

$$[2] \quad n_H \geq 1.53$$

$$[3] \quad (n_H)^{1/2} - 0.2 < n_L < (n_H)^{1/2} + 0.2$$

[0013] (2) 低屈折率層が、外殻が金属酸化物で形成された中空微粒子と、下記(A)の加水分解物と下記(B)の共重合加水分解物の少なくとも一方と、下記(C)の加水分解性オルガノシランと、を含有して成るコーティング材組成物の硬化被膜である上記(1)項に記載の液晶表示装置用光学積層フィルム。

[0014] (A)一般式(1):  $\text{SiX}_4$

(式(1)において、Xは加水分解性基である)

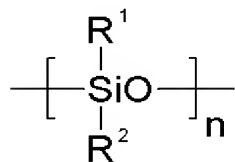
で表わされる加水分解性オルガノシランを加水分解して得られる加水分解物

(B)式(1)の加水分解性オルガノシランと、フッ素置換アルキル基を有する加水分解性オルガノシランとの共重合加水分解物

(C)撥水基を直鎖部に備えると共にアルコキシ基が結合したシリカ原子を分子内に2個以上有する加水分解性オルガノシラン

[0015] (3) 加水分解性オルガノシラン(C)の撥水基が、下記式(2)または下記式(3)で示されるものである上記(2)項に記載の液晶表示装置用光学積層フィルム。

[0016] 一般式(2):



(式(2)において $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ はアルキル基、 $n$ は2~200の整数である)

一般式(3):  $\text{---}(\text{CF}_2)_m\text{---}$

(式(3)において $m$ は2~20の整数である)

[0017] (4) 低屈折率層が、外殻が金属酸化物で形成された中空微粒子と、下記(A)の加

水分解物と下記(B)の共重合加水分解物の少なくとも一方と、下記(D)のシリコーンジオールとを含有してなるコーティング材組成物の硬化被膜である上記(1)項に記載の液晶表示装置用光学積層フィルム。

[0018] (A)一般式(1):  $\text{SiX}_4$

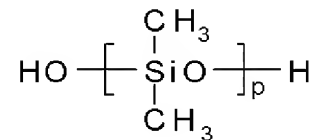
(式(1)において、Xは加水分解性基である)

で表わされる加水分解性オルガノシランを加水分解して得られる加水分解物

(B)式(1)の加水分解性オルガノシランと、フッ素置換アルキル基を有する加水分解性オルガノシランとの共重合加水分解物

(D)下記一般式(4)で表わされるジメチル型のシリコーンジオール

[0019] 一般式(4):



(式(4)において、pは正の整数である)

[0020] (5) シリコーンジオール(D)の式(4)中のpは20~100の整数である上記(4)項に記載の液晶表示装置用光学積層フィルム。

[0021] (6) 低屈折率層が、下記(A)の加水分解物と外殻が金属酸化物で形成された中空微粒子とを混合した状態で下記(A)の加水分解物を加水分解した再加水分解物と、下記(B)の共重合加水分解物とを含有してなるコーティング材組成物の硬化被膜であることを特徴とする上記(1)項に記載の液晶表示装置用光学積層フィルム。

[0022] (A)一般式(1):  $\text{SiX}_4$

(式(1)において、Xは加水分解性基である)で表わされる加水分解性オルガノシランを加水分解して得られる加水分解物

(B)式(1)の加水分解性オルガノシランと、フッ素置換アルキル基を有する加水分解性オルガノシランとの共重合加水分解物

[0023] (7) 低屈折率層を形成するコーティング材組成物が、(a)アルキルシリケートを溶媒、水、加水分解重合触媒とともに混合して加水分解重合させた後に、溶媒を乾燥除去して得た多孔質粒子、または、(b)アルキルシリケートを溶媒、水、加水分解重合触

媒とともに混合して加水分解重合させ、ゲル化前に重合を停止させることにより安定化させたオルガノシリカゾルから乾燥により溶媒を除去して得た、凝集平均粒子径が10nm以上100nm以下である多孔質粒子の少なくとも一方を含有する上記(2)項～(6)項のいずれかに記載の液晶表示装置用光学積層フィルム。

[0024] (8) 上記(A)の加水分解物が、式(1)の加水分解性オルガノシランをモル比 $[\text{H}_2\text{O}]/[\text{X}]$ が1.0～5.0となる量の水の存在下、かつ酸触媒の存在下で加水分解して得られた、重量平均分子量が2,000以上である部分加水分解物または完全加水分解物を含有する上記(2)項～(6)項のいずれかに記載の液晶表示装置用光学積層フィルム。

[0025] (9) ハードコート層の屈折率 $n_H$ および低屈折率層の屈折率 $n_L$ が以下の式[4]、[5]および[6]の関係を満たす上記(2)項～(8)項のいずれかに記載の液晶表示装置用光学積層フィルム。

$$\text{式[4]: } 1.25 \leq n_L \leq 1.35$$

$$\text{式[5]: } n_H \geq 1.55$$

$$\text{式[6]: } (n_H)^{1/2} - 0.15 < n_L < (n_H)^{1/2} + 0.15$$

[0026] (10) 波長550nmにおける反射率が0.7%以下で、波長430～700nmにおける反射率が1.5%以下である上記(2)項～(9)項のいずれかに記載の液晶表示装置用光学積層フィルム。

[0027] (11) 基材フィルムのダイラインの深さまたは高さが0.1  $\mu\text{m}$ 以下である上記(2)項～(10)項のいずれかに記載の液晶表示装置用光学積層フィルム。

[0028] (12) 透明樹脂が、脂環構造を有する重合体樹脂、セルロース樹脂およびポリエステル樹脂からなる群から選ばれる樹脂である上記(2)項～(11)項のいずれかに記載の液晶表示装置用光学積層フィルム。

[0029] (13) 透明樹脂が、脂環構造を有する重合体樹脂である上記(2)項～(11)項のいずれかに記載の液晶表示装置用光学積層フィルム。

## 発明の効果

[0030] 本発明によれば、光反射率が低く、グレアや映り込みが少なく、視認性に優れ、さらに液晶表示装置に用いたとき、明暗表示でのコントラストに優れる光学積層フィルム

を提供することができる。

### 図面の簡単な説明

[0031] [図1]本発明の光学積層フィルムの一例を示す層構成断面図である。

[図2]本発明の光学積層フィルムを用いた反射防止機能付偏光板の一例を示す層構成断面図である。

[図3]本発明の光学積層フィルムを用いた反射防止機能付偏光板を液晶表示セルに貼り合せた層構成断面図である。

[図4]図3に示す液晶表示セルの層構成断面図である。

### 符号の説明

- [0032] 11:基材フィルム  
21:高屈折率層(ハードコート層)  
31:低屈折率層  
41:防汚層  
50:光学積層フィルム  
61:接着剤または粘着剤層  
71:偏光膜  
81:反射防止機能付偏光板  
91:偏光板  
92:位相差板  
93:液晶セル  
94:透明電極  
95:電極基板  
96:液晶  
97:シール  
98:液晶表示素子

### 発明を実施するための最良の形態

- [0033] 本発明の液晶表示装置用光学積層フィルムの基材フィルムに使用する透明樹脂としては、1mm厚における全光線透過率が80%以上のものが用いられる。樹脂の種



類は、特に制限されず、例えば、脂環構造を有する重合体樹脂、ポリエチレンやポリプロピレンなどのポリオレフィン重合体、ポリカーボネート重合体、ポリエステル重合体、ポリスルホン重合体、ポリエーテルスルホン重合体、ポリスチレン重合体、ポリビニルアルコール重合体、アシル変性セルロース重合体、ポリ塩化ビニル重合体およびポリメタクリレート重合体、などが挙げられる。これらの重合体は一種単独で、または二種以上を組み合わせて用いることができる。

[0034] これらの中でも、透明性に優れ、複屈折が小さい点で、ジアセチルセルロース、プロピオニルセルロース、トリアセチルセルロース、ブチリルセルロースなどのアシル変性セルロース樹脂；ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレートなどのポリエステル樹脂、および脂環構造を有する重合体樹脂が好ましく、透明性および軽量性の観点から、トリアセチルセルロース、ポリエチレンテレフタレートおよび脂環構造を有する重合体樹脂がより好ましい。寸法安定性および膜厚制御性の観点から、ポリエチレンテレフタレートおよび脂環構造を有する重合体樹脂が特に好ましい。

[0035] 脂環構造を有する重合体樹脂は、主鎖および／または側鎖に脂環構造を有するものであり、中でも、機械強度、耐熱性などの観点から、主鎖に脂環構造を含有するものが好ましい。

[0036] 脂環構造としては、飽和脂環炭化水素(シクロアルカン)構造、不飽和脂環炭化水素(シクロアルケン)構造などが挙げられるが、機械強度および耐熱性などの観点から、シクロアルカン構造およびシクロアルケン構造が好ましい。中でも、シクロアルカン構造が最も好ましい。脂環構造を構成する炭素原子数には、格別な制限はないが、通常4～30個、好ましくは5～20個、より好ましくは5～15個の範囲であるときに、機械強度、耐熱性およびフィルムの成形性が高度にバランスされ、好適である。脂環構造を有する重合体樹脂中の脂環構造を含有してなる繰り返し単位の割合は、使用目的に応じて適宜選択すればよいが、好ましくは30重量%以上、さらに好ましくは50重量%以上、特に好ましくは70重量%以上、最も好ましくは90重量%以上である。脂環構造を有する重合体樹脂中の脂環構造を有する繰り返し単位の割合がこのように大きいと基材フィルムの透明性および耐熱性が高くなる。

- [0037] 脂環構造を有する重合体樹脂としては、具体的には、(1)ノルボルネン重合体、(2)単環の環状オレフィン系重合体、(3)環状共役ジエン重合体、(4)ビニル脂環炭化水素重合体、およびこれらの水素添加物などが挙げられる。これらの中でも、透明性および成形性の観点から、ノルボルネン重合体がより好ましい。
- [0038] ノルボルネン重合体としては、具体的にはノルボルネンモノマーの開環重合体、ノルボルネンモノマーと開環共重合可能なその他のモノマーとの開環共重合体、およびそれらの水素添加物、ノルボルネンモノマーの付加重合体、ノルボルネンモノマーと共重合可能なその他のモノマーとの付加共重合体などが挙げられる。これらの中でも、透明性の観点から、ノルボルネンモノマーの開環(共)重合体水素添加物が特に好ましい。
- [0039] 上記の脂環構造を有する重合体樹脂は、例えば、特開2002-321302号公報などに開示されている公知の重合体から選ばれる。
- [0040] 基材フィルムに使用する透明樹脂のガラス転移温度は、好ましくは80℃以上、より好ましくは100～250℃の範囲である。ガラス転移温度がこのように高い透明樹脂からなる基材フィルムは、高温下での使用における変形や応力が生じることがなく耐久性に優れる。
- [0041] 基材フィルムに使用する透明樹脂の分子量は、溶媒としてシクロヘキサン(重合体樹脂が溶解しない場合はトルエン)を用いたゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー(以下、「GPC」と略す。)で測定したポリイソブレン(溶媒としてトルエンを用いた場合は、ポリスチレン)換算の重量平均分子量(Mw)で、通常10,000～100,000、好ましくは25,000～80,000、より好ましくは25,000～50,000である。重量平均分子量がこのような範囲にあるときに、フィルムの機械的強度および成形加工性が高度にバランスされ好適である。
- [0042] 透明樹脂の分子量分布(重量平均分子量(Mw)／数平均分子量(Mn))は特に制限されないが、通常1.0～10.0、好ましくは1.0～4.0、より好ましくは1.2～3.5の範囲である。
- [0043] 本発明の光学積層フィルムに使用する基材フィルムは、透明樹脂の他に配合剤を含んでいてもよい。配合剤としては、格別限定はないが、例えば、無機微粒子;酸化

防止剤、熱安定剤、光安定剤、耐候安定剤、紫外線吸収剤、近赤外線吸収剤などの安定剤；滑剤、可塑剤などの樹脂改質剤；染料および顔料などの着色剤；帯電防止剤などが挙げられる。これらの配合剤は、単独で、または2種以上を組み合わせることができる。その配合量は本発明の目的を損なわない範囲で適宜選択されるが、透明樹脂100重量部に対して、通常0～5重量部、好ましくは0～3重量部である。

- [0044] 基材フィルムの膜厚は、機械的強度などの観点から、好ましくは30～300  $\mu\text{m}$ 、より好ましくは40～200  $\mu\text{m}$ である。
- [0045] また、基材フィルムの膜厚は均一であることが好ましく、具体的には、基材フィルム全幅にわたって膜厚変動が膜厚の3%以内であることが好ましい。基材フィルムの膜厚変動が膜厚の3%以内であることにより、ハードコート層の密着性およびその上に積層する低屈折率層の表面平滑性を向上させることができる。
- [0046] 基材フィルムのダイラインの深さまたは高さは、0.1  $\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、0.05  $\mu\text{m}$ 以下であることがさらに好ましい。基材フィルムのダイラインの深さまたは高さを小さくすることにより、本発明の光学積層フィルムを偏光板保護フィルムとして使用したとき、ダイラインが目立たず、視認性に優れる。
- [0047] ダイラインは、非接触式の3次元表面形状・粗さ測定機を用いて測定することができる。
- [0048] 基材フィルムの揮発性成分の含有量は、0.1重量%以下であることが好ましく、0.05重量%以下であることがさらに好ましい。基材フィルムの揮発性成分の含有量がこのように少ないと、基材フィルムの寸法安定性が向上し、ハードコート層を積層する際の積層むらを小さくすることができる。加えて、フィルム全面にわたって均質な低屈折率層を形成させることができる。その結果、フィルム全面にわたってむらのない反射防止効果が得られる。
- [0049] 揮発性成分は、基材フィルムに微量含まれる分子量200以下の物質であり、例えば、残留単量体や溶媒などが挙げられる。揮発性成分の含有量は、透明樹脂に含まれる分子量200以下の物質の合計として、基材フィルムをガスクロマトグラフィーにより分析することにより定量することができる。

- [0050] 基材フィルムの飽和吸水率は、好ましくは0.01重量%以下、より好ましくは0.007重量%以下である。飽和吸水率が0.01重量%を超えると、ハードコート層と基材フィルムとの密着性、およびハードコート層と低屈折率層との密着性が低くなり、長期間の使用において低屈折率層の剥離が生じやすくなる。
- [0051] 基材フィルムの飽和吸水率は、ASTM D530に従い、23℃で1週間浸漬して増加重量を測定することにより求めることができる。
- [0052] 基材フィルムとして、片面または両面に表面改質処理を施したものを使用してもよい。表面改質処理を行うことにより、ハードコート層との密着性を向上させることができる。表面改質処理としては、エネルギー線照射処理や薬品処理などが挙げられる。
- [0053] エネルギー線照射処理としては、コロナ放電処理、プラズマ処理、電子線照射処理、紫外線照射処理などが挙げられ、処理効率の点などから、コロナ放電処理、プラズマ処理が好ましく、コロナ放電処理が特に好ましい。
- [0054] 薬品処理の好ましい方法としては、重クロム酸カリウム溶液、濃硫酸などの酸化剤水溶液中に、浸漬し、その後充分に水で洗浄する方法が採られる。浸漬した状態で振盪すると浸漬効果は増大する。長時間処理すると表面が溶解したり、透明性が低下したりするといった問題があり、用いる薬品の反応性、濃度などに応じて、処理時間などを調整すればよい。
- [0055] 基材フィルムを成形する方法としては、溶液キャスト法または溶融押出成形法が挙げられる。中でも、基材フィルム中の揮発性成分の含有量や厚さムラを少なくできる点から、溶融押出成形法が好ましい。さらに溶融押出成形法としては、Tダイを用いる方法やインフレーション法などが挙げられるが、生産性や厚さ精度に優れる点でTダイを用いる方法が好ましい。
- [0056] Tダイを用いる溶融押出成形法を採用する場合、Tダイを有する押出機における透明樹脂の溶融温度は、透明樹脂のガラス転移温度よりも80～180℃高い温度にすることが好ましく、ガラス転移温度よりも100～150℃高い温度にすることがより好ましい。押出機での溶融温度が過度に低いと透明樹脂の流動性が不足するおそれがあり、逆に、溶融温度が過度に高いと樹脂が劣化する可能性がある。
- [0057] 本発明に使用する基材フィルムのダイラインの深さまたは高さを0.1  $\mu\text{m}$ 以下にす

るための手段としては、(1)ダイリップの先端部にクロム、ニッケル、チタンなどのメッキが施されたダイスを用いる、(2)ダイリップの内面にPVD(Physical Vapor Deposition)法などにより、TiN、TiAlN、TiC、CrN、DLC(ダイヤモンド状カーボン)などの被膜が形成されたダイスを用いる、(3)ダイリップの先端部にその他のセラミックスが溶射されたダイスを用いる、(4)ダイリップの先端部の表面を窒化処理したダイスを用いる方法が挙げられる。

[0058] このようなダイスは、表面硬度が高く、樹脂との摩擦が小さいため、得られる基材フィルムに、焼けゴミなどが混入することを防止することができると共に、ダイラインの深さまたは高さを $0.1\mu\text{m}$ 以下にすることができる。

[0059] さらに表面精度の良いダイスを用いることにより、厚みむらを小さくすることが可能である。表面の微視的凹凸に関する表面粗さは、「平均高さRa」によって表すことができる。ダイス内面特にダイリップの先端部の平均高さRaが好ましくは $0.2\mu\text{m}$ 以下、より好ましくはRaが $0.1\mu\text{m}$ 以下である。

[0060] 平均高さRaとは、JIS B 0601-2001によって定義される「算術平均高さRa」と同様のものであり、具体的には、測定曲線をカットオフ値 $0.8\text{mm}$ で位相補償型高域フィルターを通して粗さ曲線を求め、この粗さ曲線からその平均線の方に一定の基準長さを抜き取り、この抜き取り部分の平均線から粗さ曲線までの偏差の絶対値を合計し、平均することにより求められる。

[0061] 基材フィルムのダイラインの深さまたは高さを $0.1\mu\text{m}$ 以下にするためのその他の手段としては、ダイリップに付着しているもの(例えば、ヤケやごみ)を取り除く;ダイリップの離型性をあげる;ダイリップのぬれ性を全面にわたり均一にする;樹脂ペレットの溶存酸素量および/または樹脂粉を少なくする;溶融押出し機内にポリマーフィルターを設置する;などの方法が挙げられる。

[0062] 基材フィルムの揮発性成分の含有量を少なくするための手段としては、(1)透明樹脂自体として、揮発性成分量が少ないものを用いる、(2)溶融押出成形法により基材フィルムを成形する、(3)フィルムを成形する前に用いる透明樹脂を予備乾燥するなどの手段が挙げられる。予備乾燥は、例えば原料をペレットなどの形態にして、熱風乾燥機などで行われる。乾燥温度は $100^{\circ}\text{C}$ 以上が好ましく、乾燥時間は2時間以上

が好ましい。予備乾燥を行うことにより、フィルム中の揮発成分量を低減させることができ、さらに、押し出す透明樹脂の発泡を防ぐことができる。

[0063] 本発明の光学積層フィルムを構成するハードコート層は、JIS K5600-5-4で示す鉛筆硬度試験(試験板はガラス板)で「2H」以上の硬度を示す材料から形成される。この硬度を有する材料であれば、特に制限されない。その具体例としては、有機系シリコン系、メラミン系、エポキシ系、アクリル系、ウレタンアクリレート系などの有機ハードコート材料;および、二酸化ケイ素などの無機系ハードコート材料;などが挙げられる。なかでも、接着力が良好であり、生産性に優れる観点から、ウレタンアクリレート系および多官能アクリレート系ハードコート材料の使用が好ましい。

[0064] 本発明においては、光反射率が低く、かつ耐擦傷性に優れる光学積層フィルムを得るためには、ハードコート層の屈折率 $n_H$ が、その上に積層する低屈折率層の屈折率 $n_L$ との間に、下記関係式[2]および[3]を満たすことが必要であり、下記関係式[5]および[6]を満たすことが好ましい。ハードコート層の屈折率 $n_H$ が下記式[2]を満たさない場合は、その上に積層する低屈折率層の設計が難しくなり、低屈折率層が脆くなってしまう。

[0065] 式[2]:  $n_H \geq 1.53$

式[3]:  $(n_H)^{1/2} - 0.2 < n_L < (n_H)^{1/2} + 0.2$ 、

式[5]:  $n_H \geq 1.55$

式[6]:  $(n_H)^{1/2} - 0.15 < n_L < (n_H)^{1/2} + 0.15$

[0066] ハードコート層には、所望により、ハードコート層の屈折率の調整、曲げ弾性率の向上、体積収縮率の安定化、耐熱性、帯電防止性、防眩性などの向上を図る目的で、例えば、シリカ、アルミナ、水和アルミナなどの各種フィラーを含有せしめてもよい。さらに、酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、帯電防止剤、レベリング剤、消泡剤などの各種添加剤を配合することもできる。

[0067] ハードコート層にフィラーを含有させる場合において、屈折率や帯電防止性を調整する場合には、各種フィラーの中でもハードコート層の屈折率や帯電防止性を容易に調整可能であるという点で、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化亜鉛、酸化錫、酸化セリウム、5酸化アンチモン、錫をドーピングした酸化インジウム(ITO)、アンチモンをド

ープした酸化錫(ATO)、アルミニウムをドーブした酸化亜鉛(AZO)、フッ素をドーブした酸化錫(FTO)が好ましく、透明性を維持できるという点から五酸化アンチモン、ITO、ATO、AZO、FTOがさらに好ましい。これらのフィラー粒子の大きさは、一次粒子径が1nm以上であり、かつ100nm以下、好ましくは30nm以下である。

[0068] ハードコート層にフィラーを含有させる場合において、防眩性を付与する場合には、平均粒径が0.5～10 $\mu$ mのものが好ましく、1～7 $\mu$ mのものがより好ましい。防眩性を付与するフィラーの具体例としては、ポリメチルメタクリレート樹脂、フッ化ビニリデン樹脂およびその他のフッ素樹脂、シリコーン樹脂、エポキシ樹脂、ナイロン樹脂、ポリスチレン樹脂、フェノール樹脂、ポリウレタン樹脂、架橋アクリル樹脂、架橋ポリスチレン樹脂、メラミン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂などの有機樹脂フィラー；または酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化インジウム、酸化亜鉛、酸化アンチモン、酸化錫、酸化ジルコニウム、ITO、フッ化マグネシウム、酸化ケイ素などの無機フィラーが挙げられる。

[0069] ハードコート層の形成方法は特に制限されず、例えば、ハードコート層形成用塗工液を公知の塗工方法により基材フィルム上に塗工して、加熱または紫外線照射により、硬化させて形成する方法が挙げられる。

[0070] ハードコート層の厚さは、好ましくは0.5～30 $\mu$ m、より好ましくは3～15 $\mu$ mである。ハードコート層の厚さが薄すぎると、その上に形成する各層の硬度を維持できなくなり、逆に、厚すぎると光学積層フィルム全体の柔軟性が低下し、硬化に時間がかかり生産効率の低下を招くおそれがある。

[0071] 本発明の光学積層フィルムの低屈折率層は、マトリックス中に微小な気泡が分散した透明性多孔質体であるエアロゲルから構成される。気泡の大きさは大部分が200nm以下であり、気泡の含有量は、通常10～60体積%、好ましくは20～40体積%である。エアロゲルとしては、低屈折率層の屈折率 $n_L$ が、下記式[1]および[3]を満たすものであれば特に制限されない。

$$\text{式[1]: } n_L \leq 1.37$$

$$\text{式[3]: } (n_H)^{1/2} - 0.2 < n_L < (n_H)^{1/2} + 0.2$$

ここで、 $n_H$ は、ハードコート層の屈折率である。

[0072] 特に、下記関係式〔4〕および〔6〕が満たされることが好ましい。

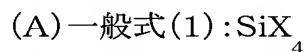
$$\text{式〔4〕: } 1.25 \leq n_L \leq 1.35$$

$$\text{式〔6〕: } (n_H)^{1/2} - 0.15 < n_L < (n_H)^{1/2} + 0.15$$

[0073] 低屈折率層は、少なくとも1層から構成されればよく、多層でもよい。低屈折率層が多層からなる場合は、少なくともハードコート層に一番近い層の屈折率が $n_L$ が上記各式を満たせばよい。

[0074] 低屈折率層は、下記(イ)、(ロ)および(ハ)の中から選ばれる硬化被膜であることが好ましい。

[0075] (イ) 外殻が金属酸化物で形成された中空微粒子と、下記(A)の加水分解物と下記(B)の共重合加水分解物の少なくとも一方と、下記(C)の加水分解性オルガノシランと、を含有してなるコーティング材組成物の硬化被膜。

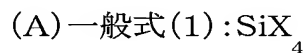


(式(1)において、Xは加水分解性基である)で表わされる加水分解性オルガノシランを加水分解して得られる加水分解物

(B) 式(1)の加水分解性オルガノシランと、フッ素置換アルキル基を有する加水分解性オルガノシランとの共重合加水分解物

(C) 撥水基を直鎖部に備えると共にアルコキシ基が結合したシリカ原子を分子内に2個以上有する加水分解性オルガノシラン

[0076] (ロ) 外殻が金属酸化物で形成された中空微粒子と、下記(A)の加水分解物と下記(B)の共重合加水分解物の少なくとも一方と、下記(D)のシリコーンジオールとを含有してなるコーティング材組成物の硬化被膜。



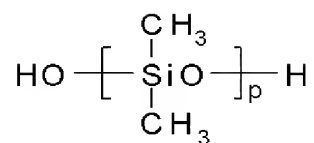
(式(1)において、Xは加水分解性基である)で表わされる加水分解性オルガノシランを加水分解して得られる加水分解物

(B) 式(1)の加水分解性オルガノシランと、フッ素置換アルキル基を有する加水分解性オルガノシランとの共重合加水分解物

(D) 下記式(4)で表わされるジメチル型のシリコーンジオール

[0077] 一般式(4):





(式(4)において、pは正の整数である)

- [0078] (ハ) 下記(A)の加水分解物と外殻が金属酸化物で形成された中空微粒子とを混合した状態で下記(A)の加水分解物を加水分解した再加水分解物と、下記(B)の共重合加水分解物とを含有して成るコーティング材組成物の硬化被膜。

(A) 一般式(1):  $\text{SiX}_4$

(式(1)において、Xは加水分解性基である)で表わされる加水分解性オルガノシランを加水分解して得られる加水分解物

(B) 式(1)の加水分解性オルガノシランと、フッ素置換アルキル基を有する加水分解性オルガノシランとの共重合加水分解物

- [0079] 好ましい低屈折率層を構成する上記3つの硬化被膜(イ)、(ロ)、(ハ)を形成するコーティング材組成物についてさらに詳しく説明する。

- [0080] 硬化被膜(イ)を形成するコーティング材組成物は、加水分解物(A)と共重合加水分解物(B)の少なくとも一方と、加水分解性オルガノシラン(C)とを含んでなるものであり、加水分解物(A)と加水分解性オルガノシラン(C)の組合わせ、共重合加水分解物(B)と加水分解性オルガノシラン(C)の組合わせ、または、加水分解物(A)と共重合加水分解物(B)と加水分解性オルガノシラン(C)の組合わせを含むものを用いることができる。

- [0081] 加水分解物(A)は、一般式(1):  $\text{SiX}_4$   
(Xは加水分解性基である)で表わされる4官能加水分解性オルガノシランを加水分解して得られる4官能加水分解物(4官能シリコーンレジン)である。この4官能加水分解性オルガノシランとしては、下記一般式(5)に示されるような4官能オルガノアルコキシシランが好ましい。

- [0082] 一般式(5):  $\text{Si(OR)}_4$

上記式(5)の基「OR」中の「R」は1価の炭化水素基であれば特に限定されるものではないが、炭素数1～8の1価の炭化水素基が好適であり、例えば、メチル基、エチ

ル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基などのアルキル基などを例示することができる。基「OR」としては、このようなアルキル基Rを有するアルコキシ基が特に好ましい。アルコキシ基中に含有されるアルキル基のうち、炭素数が3以上のものについては、n-プロピル基、n-ブチル基などのように直鎖状のものであってもよいし、イソプロピル基、イソブチル基、t-ブチル基などのように分岐を有するものであってもよい。

[0083] 4官能加水分解性オルガノシランの加水分解性基Xとしては、上記のアルコキシ基の他に、アセトキシ基、オキシム基( $-O-N=C-R(R')$ )、エノキシ基( $-O-C(R)=C(R')R''$ )、アミノ基、アミノキシ基( $-O-N(R)R'$ )、アミド基( $-N(R)-C(=O)-R'$ ) (これらの基においてR、R、R'は、例えばそれぞれ独立に水素原子または一価の炭化水素基などである)や、塩素および臭素などのハロゲンなどを挙げることができる。

[0084] 4官能シリコーンレジンである加水分解物(A)の調製は、上記4官能オルガノアルコキシシランなどの4官能加水分解性オルガノシランを加水分解(部分加水分解も含む)することによって行なうことができる。ここで、得られる4官能シリコーンレジンである加水分解物(A)の重量平均分子量は特に限定されるものではないが、中空シリカ微粒子などの中空微粒子に対して、より少ない割合のマトリクス形成材料によって硬化被膜の機械的強度を得るためには、重量平均分子量は200~2,000の範囲にあることが好ましい。重量平均分子量が200より小さいと被膜形成能力に劣るおそれがあり、逆に、2000を超えると硬化被膜の機械的強度に劣るおそれがある。

[0085] 上述の4官能シリコーンレジン $SiX_4$  (X=OR、Rは1価の炭化水素基、好ましくはアルキル基)で表されるテトラアルコキシシランなどを、モル比 $[H_2O]/[OR]$ が1.0以上、通常、1.0~5.0、好ましくは1.0~3.0となる量の水の存在下、ならびに好ましくは酸または塩基触媒存在下で、加水分解して得られた部分加水分解物または完全加水分解物を用いて得ることができる。特に酸触媒存在下で、加水分解して得られる部分加水分解物または完全加水分解物は、2次元架橋構造を形成しやすいため、乾燥被膜の多孔度が増加する傾向がある。1.0未満のモル比では未反応アルコキシル基の量が多くなり、被膜の屈折率が高くなるという悪影響を及ぼすおそ

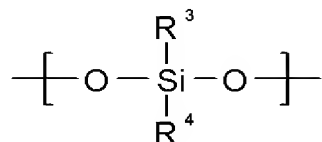
れがあり、逆に、5.0より大きい場合には縮合反応が極端に速く進み、コーティング材組成物のゲル化を招くおそれがある。この場合、加水分解は、いずれの適当な条件で実施してもよい。例えば、5℃～30℃の温度で10分～2時間、これらの材料を攪拌して混合することによって加水分解できる。また、分子量を2,000以上にして、マトリクス自身の屈折率をより小さくするためには、得られた加水分解物を、例えば40～100℃で2～100時間反応させて所望の4官能シリコーンレジンを得ることができる。

[0086] 共重合加水分解物(B)は、加水分解性オルガノシランと、フッ素置換アルキル基を有する加水分解性オルガノシランとの共重合加水分解物である。

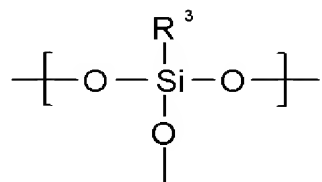
[0087] 加水分解性オルガノシランとしては、上記式(1)で表わされる4官能加水分解性オルガノシランを用いるものであり、この4官能加水分解性オルガノシランとしては上記の式(5)の4官能オルガノアルコキシシランを挙げることができる。

[0088] フッ素置換アルキル基含有加水分解性オルガノシランとしては、下記式(7)～式(9)で表される構成単位を有するものが好適である。

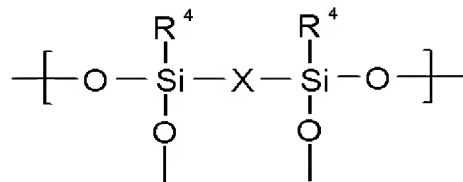
[0089] 一般式(7)：



一般式(8)：



一般式(9)：



[0090] (式中、R<sup>3</sup>は炭素数1～16のフルオロアルキル基またはパーフルオロアルキル基を

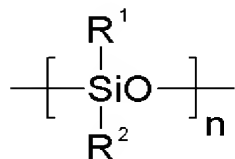
示し、 $R^4$ は炭素数1～16のアルキル基、ハロゲン化アルキル基、アリール基、アルキルアリール基、アリールアルキル基、アルケニル基、またはアルコキシ基、水素原子またはハロゲン原子を示す。またXは $-\text{C}_a\text{H}_b\text{F}_c-$ を示し、aは1～12の整数、b+cは2aであり、bは0～24の整数、cは0～24の整数である。このようなXとしては、フルオロアルキレン基とアルキレン基とを有する基が好ましい。)

[0091] 加水分解性オルガノシランとフッ素置換アルキル基を有する加水分解性オルガノシランとを混合し、加水分解させて共重合することによって、共重合加水分解物(B)を得ることができる。加水分解性オルガノシランとフッ素置換アルキル基を有する加水分解性オルガノシランの混合比率(共重合比率)は、特に限定されるものではないが、縮合化合物換算の質量比率で、加水分解性オルガノシラン/フッ素置換アルキル基を有する加水分解性オルガノシラン=99/1～50/50の範囲が好ましい。共重合加水分解物(B)の重量平均分子量は、特に限定されるものではないが、200～5,000の範囲が好ましい。200未満であると被膜形成能力が劣り、逆に、5,000を超えると被膜強度が低下するおそれがある。

[0092] 本発明において用いる加水分解性オルガノシラン(C)は、撥水性(疎水性)の直鎖部を備え、アルコキシ基が結合したシリカ原子を分子内に2個以上有するものであり、このシリコーンアルコキシドは直鎖部の少なくとも両末端に結合していることが望ましい。加水分解性オルガノシラン(C)において、シリコーンアルコキシドは2個以上有しておればよく、シリコーンアルコキシドの個数の上限は特に限定されない。

[0093] 加水分解性オルガノシラン(C)としては、直鎖部がジアルキルシロキシ系のものと、直鎖部がフッ素系のものを用いることができる。

[0094] ジアルキルシロキシ系の加水分解性オルガノシラン(C)のジアルキルシロキシ系直鎖部は下記の式(2)：



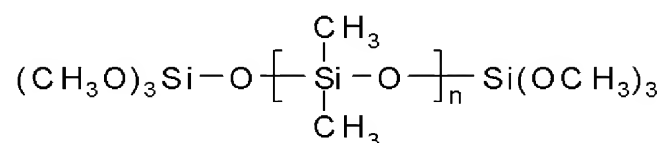
(式(2)において $R^1$ 、 $R^2$ はアルキル基、nは2～200の整数である)

で表され、直鎖部の長さはn=2～200の範囲が好ましい。nが2未満(すなわちn=1

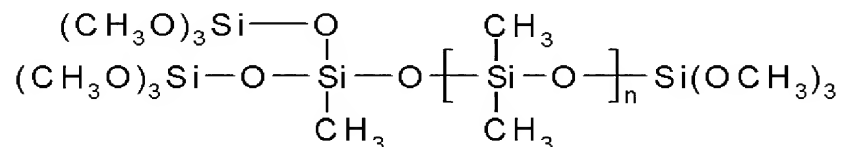
)であると、直鎖部の撥水性が不十分であり、加水分解性オルガノシラン(C)を含有させることによる効果を十分に得ることができない。逆に、nが200を超えると、他のマトリクス形成材料との相溶性が悪くなる傾向があり、硬化被膜の透明性に悪影響を及ぼしたり、硬化被膜に外観ムラが発生するおそれがある。

[0095] このジアルキルシロキシ系の加水分解性オルガノシラン(C)としては、上記の式(4)で示されるものを用いることができるものであり、特に限定されるものではないが、その具体例として次の式(10)～式(12)のものを挙げることができる。

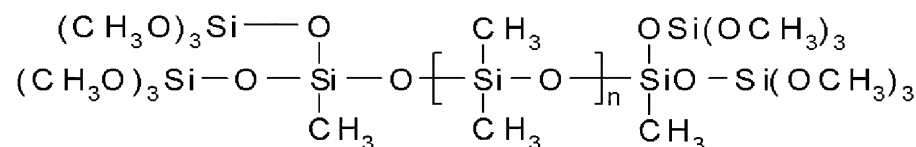
[0096] 一般式(10):



一般式(11):



一般式(12):



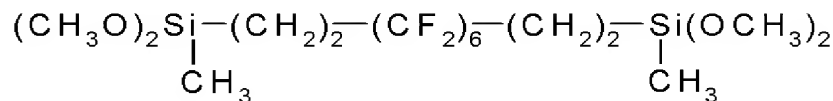
[0097] フッ素系の加水分解性オルガノシラン(C)の直鎖部は上記の式(3)のように形成されるものであり、直鎖部の長さはn=2～20の範囲が好ましい。nが2未満(すなわちn=1)であると、直鎖部の撥水性が不十分であり、加水分解性オルガノシラン(C)を含有させることによる効果を十分に得ることができない。逆に、nが20を超えると、他のマトリクス形成材料との相溶性が悪くなる傾向があり、硬化被膜の透明性に悪影響を及ぼしたり、硬化被膜に外観ムラが発生するおそれがある。

[0098] このフッ素系の加水分解性オルガノシラン(C)としては、特に限定されるものではないが、その具体例として次の式(13)～式(16)のものを挙げることができる。

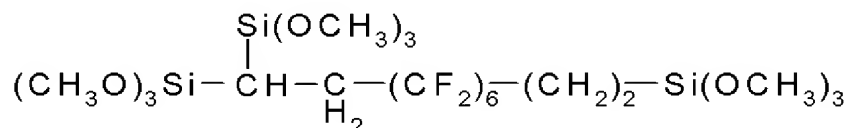
[0099] 式(13):



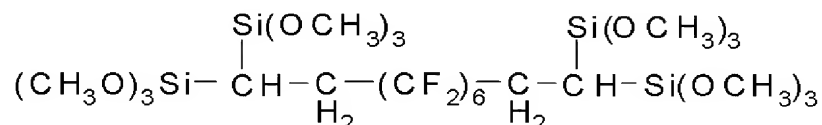
式(14):



式(15):



式(16):



[0100] 上記のなかでも、式(15)および式(16)のように直鎖部にアルコキシ基が結合したシリカ原子が3個以上結合したオルガノシラン(C)が特に好ましい。このようにアルコキシ基が結合したシリカ原子を3個以上有することによって、撥水性の直鎖部が被膜の表面により強固に結合し、硬化被膜の表面を撥水性にする効果を高く得ることができる。

[0101] 上記の加水分解物(A)と共重合加水分解物(B)の少なくとも一方と、加水分解性オルガノシラン(C)とを含有してマトリクス形成材料が形成される。マトリクス形成材料において、加水分解物(A)と共重合加水分解物(B)の少なくとも一方と、加水分解性オルガノシラン(C)との配合比率は、特に限定されるものではないが、縮合化合物換算の質量比率で、((A)と(B)の少なくとも一方)/(C)=99/1~50/50の範囲に設定するのが好ましい。

[0102] 本発明において、外殻が金属酸化物で形成された中空微粒子としては、中空シリカ微粒子を用いることができる。中空シリカ微粒子は外殻の内部に空洞が形成されたものであり、このようなものであれば特に限定されるものではないが、具体例としては、シリカ系無機酸化物からなる外殻(シェル)の内部に空洞を有した中空シリカ微粒子

が挙げられる。シリカ系無機酸化物とは、(A)シリカ単一層、(B)シリカとシリカ以外の無機酸化物とからなる複合酸化物の単一層、および(C)上記(A)層と(B)層との二重層を包含するものをいう。外殻は細孔を有する多孔質体であつてもよいし、細孔が後述する操作により閉塞されて、空洞が密封されたものであつてもよい。外殻は、内側の第1シリカ被覆層および外側の第2シリカ被覆層からなる複数のシリカ被覆層であることが好ましい。外側に第2シリカ被覆層を設けることにより、外殻の微細孔を閉塞させて外殻を緻密化したり、さらには、外殻で内部の空洞を密封した中空シリカ微粒子を得ることができる。

- [0103] 第1シリカ被覆層の厚みは1～50nm、特に5～20nmの範囲とすることが好ましい。第1シリカ被覆層の厚みが1nm未満であると、粒子形状を保持することが困難となつて、中空シリカ微粒子を得ることができないおそれがあり、また第2シリカ被覆層を形成する際に、有機珪素化合物の部分加水分解物などが上記核粒子の細孔に入り、核粒子構成成分の除去が困難となるおそれがある。逆に、第1シリカ被覆層の厚みが50nmを超えると、中空シリカ微粒子中の空洞の割合が減少して屈折率の低下が不十分となるおそれがある。さらに、外殻の厚みは、平均粒子径の $1/50 \sim 1/5$ の範囲にあることが好ましい。第2シリカ被覆層の厚みは、第1シリカ被覆層との合計厚みが上記1～50nmの範囲となるようにすればよく、特に外殻を緻密化する上では、20～49nmの範囲が好適である。

- [0104] 空洞には中空シリカ微粒子を調製するとき使用した溶媒および／または乾燥時に浸入する気体が存在している。また、空洞には、空洞を形成するための前駆体物質が残存していてもよい。前駆体物質は、外殻に付着してわずかに残存していることもあるし、空洞内の大部分を占めることもある。ここで、前駆体物質とは、第1シリカ被覆層を形成するための核粒子からその構成成分の一部を除去した後に残存する多孔質物質である。核粒子には、シリカとシリカ以外の無機酸化物とからなる多孔質の複合酸化物粒子を用いる。無機酸化物としては、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{Ce}_2\text{O}_3$ 、 $\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MoO}_3$ 、 $\text{ZnO}_2$ 、 $\text{WO}_3$ などの1種または2種以上を挙げることができる。2種以上の無機酸化物として、 $\text{TiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2 - \text{ZrO}_2$ などを例示することができる。

なお、この多孔質物質の細孔内にも上記溶媒または気体が存在している。このときの構成成分の除去量が多くなると空洞の容積が増大し、屈折率の低い中空シリカ微粒子が得られ、この中空シリカ微粒子を配合して得られる透明被膜は低屈折率で反射防止性能に優れる。

- [0105] 本発明に係るコーティング材組成物は、上記のマトリクス形成材料と中空微粒子を配合することによって調製できる。コーティング材組成物において、中空微粒子とその他の成分との重量割合は、特に限定されないが、中空微粒子／その他の成分(固形分) = 90 / 10 ～ 25 / 75 の範囲になるように設定するのが好ましい。より好ましくは 75 / 25 ～ 35 / 65 である。中空微粒子が 90 より多いと、コーティング材組成物によって得られる硬化被膜の機械的強度が低下するおそれがある。逆に、中空微粒子が 25 より少ないと、硬化被膜の低屈折率を発現させる効果が小さくなるおそれがある。
- [0106] コーティング材組成物には、外殻の内部が空洞ではないシリカ粒子を添加することができる。このシリカ粒子を配合することによって、コーティング材組成物によって形成される硬化被膜の機械的強度を向上させ、さらに、表面平滑性と耐クラック性を改善することができる。このシリカ粒子の形態は、特に限定されるものではなく、例えば、粉体状でもゾル状でもよい。シリカ粒子をゾル状の形態、すなわちコロイダルシリカとして使用する場合、特に限定されるものではないが、例えば、水分散性コロイダルシリカまたはアルコールなどの親水性の有機溶媒分散性コロイダルを使用することができる。一般に、このようなコロイダルシリカは、固形分としてのシリカを 20～50 質量% 含有しており、この値からシリカ配合量を決定することができる。このシリカ粒子の添加量は、コーティング材組成物中における固形分全量に対して、0.1～30 質量% であることが好ましい。0.1 質量% 未満では、このシリカ粒子の添加による効果が得られないおそれがある。逆に、30 質量% を超えると硬化被膜の屈折率を高くするように悪影響を及ぼすおそれがある。
- [0107] 硬化被膜(ロ)を形成するコーティング材組成物は、外殻が金属酸化物で形成された中空微粒子と、下記(A)の加水分解物と下記(B)の共重合加水分解物の少なくとも一方と、下記(D)のシリコーンジオールとを含有してなるものである。具体的には、



加水分解物(A)とシリコーンジオール(D)の組合わせからなるもの、共重合加水分解物(B)とシリコーンジオール(D)の組合わせからなるもの、加水分解物(A)と共重合加水分解物(B)とシリコーンジオール(D)との組合わせからなるものが挙げれる。

[0108] 加水分解物(A)および共重合加水分解物(B)は、それぞれ、上記硬化被膜(イ)を形成するコーティング材組成物中の加水分解物(A)および共重合加水分解物(B)と同様なものを用いることができる。

[0109] シリコーンジオール(D)は、上記の式(2)で表わされるジメチル型のシリコーンジオールである。上記の式(2)において、ジメチルシロキサンの繰返し数 $n$ は、一般に20～200の範囲であり、好ましくは $n=20\sim100$ の範囲である。 $n$ が20未満であると、後述のような摩擦抵抗の低減の効果を十分に得ることができない。逆に、 $n$ が200を超えると、他のマトリクス形成材料との相溶性が悪くなる傾向があり、硬化被膜の透明性に悪影響を及ぼしたり、硬化被膜に外観ムラが発生するおそれがある。

[0110] 上記加水分解物(A)と共重合加水分解物(B)の少なくとも一方と、シリコーンジオール(D)とを含有するコーティング材組成物において、シリコーンジオール(D)の配合量は特に限定されるものではないが、コーティング材組成物の全固形分(中空微粒子やマトリクス形成材料の縮合化合物換算固形分)に対して1～10質量%の範囲が好ましい。

[0111] 上記のように基材の表面に低屈折率の硬化被膜(ロ)を形成するにあたって、コーティング材組成物には、マトリクス形成材料の一部としてシリコーンジオール(D)が含有されており、硬化被膜にはこのシリコーンジオールが導入されているので、硬化被膜の表面摩擦抵抗を小さくすることができる。従って、硬化被膜の表面への引っ掛かりを低減して、傷が入り難くするようにすることができ、耐擦傷性を向上することができる。特に、本発明で用いるジメチル型のシリコーンジオールは、被膜を形成した際には被膜の表面にシリコーンジオールが局在し、被膜の透明性を損なわない(ヘーズ率が小さい)。

[0112] また、ジメチル型のシリコーンジオールは、本発明で用いるマトリクス形成材料と相溶性に優れ、しかもマトリクス形成材料のシラノール基と反応性を有するために、マトリクスの一部として硬化被膜の表面に固定されるため、単にシリコーンオイル(両末端

もメチル基)を混入しただけの場合のように硬化被膜の表面を拭くと除去されてしまうことがなく、長期に亘って硬化被膜の表面摩擦抵抗を小さくして耐擦傷性を長期間維持することができる。

- [0113] 硬化被膜(ハ)を形成するコーティング材組成物は、下記(A)の加水分解物と外殻が金属酸化物で形成された中空微粒子とを混合した状態で下記(A)の加水分解物を加水分解した再加水分解物と、下記(B)の共重合加水分解物とを含有してなるものである。

(A)一般式(1):  $\text{SiX}_4$  (Xは加水分解性基)

で表わされる加水分解性オルガノシランを加水分解して得られる加水分解物

(B)式(1)の加水分解性オルガノシランと、フッ素置換アルキル基を有する加水分解性オルガノシランとの共重合加水分解物

- [0114] 換言すれば、上記コーティング材組成物は、マトリクス形成材料と金属酸化物中空微粒子からなり、また、マトリクス形成材料は加水分解物(A)と共重合加水分解物(B)からなる。

- [0115] 加水分解物(A)は、上記硬化被膜(イ)を形成するコーティング材組成物中の加水分解物(A)と同様なものを用いることができる。

- [0116] 加水分解性オルガノシランを加水分解して加水分解物(A)を調製するにあたって、ここでは、金属酸化物中空微粒子を混合した状態で加水分解物(A)をさらに加水分解して、加水分解物(A)を金属酸化物微粒子と混合させた状態の再加水分解物を得る。この再加水分解物において、加水分解物(A)は加水分解の際に金属酸化物中空微粒子の表面と反応し、金属酸化物中空微粒子に加水分解物(A)は化学的に結合された状態になっており、金属酸化物中空微粒子に対する加水分解物(A)の親和性を高めることができる。

金属酸化物中空微粒子を混合した状態で加水分解する際の反応は、20～30℃程度の室温で行なうのが好ましい。温度が低いと反応が進まず、親和性を高める効果が不十分である。逆に、温度が高いと反応が速く進み過ぎて一定の分子量の確保が困難になると共に、分子量が大きくなり過ぎて膜強度が落ちるおそれがある。

- [0117] なお、加水分解性オルガノシランを加水分解して加水分解物(A)を調製した後に、

金属酸化物中空微粒子を混合した状態で加水分解物(A)をさらに加水分解して再加水分解物を得るようにする他に、金属酸化物中空微粒子を混合した状態で加水分解性オルガノシランを加水分解することによって、加水分解物(A)を調製すると同時に金属酸化物微粒子と混合させた状態の再加水分解物を得るようにしてもよい。

[0118] 加水分解物(B)としては、上記硬化被膜(イ)を形成するコーティング材組成物中の加水分解物(B)と同様なものを用いることができる。

[0119] 上記の金属酸化物中空微粒子を混合した再加水分解物と、共重合加水分解物(B)を混合することによって、加水分解物(A)からなる再加水分解物と共重合加水分解物(B)との混合物をマトリクス形成材料とし、金属酸化物中空微粒子をフィラーとして含有するコーティング材組成物を得ることができる。加水分解物(A)からなる再加水分解物(金属酸化物中空微粒子を含む)と、共重合加水分解物(B)との質量比率は、99:1～50:50の範囲に設定するのが好ましい。共重合加水分解物(B)の比率が1質量%未満であると、撥水・撥油性や防汚性を十分に発現させることができない。逆に、50質量%を超えると、後述のように共重合加水分解物(B)が再加水分解物の上に浮き上がる作用が顕著には現われなくなり、加水分解物(A)と共重合加水分解物(B)を単に混合したコーティング材組成物との差がなくなる。

[0120] 上記のように金属酸化物中空微粒子を混合した状態で加水分解物(A)を加水分解することによって、金属酸化物中空微粒子に対する加水分解物(A)の親和性が高められ、そのような状態で、共重合加水分解物(B)を混合してコーティング材組成物が調製される。そして、コーティング材組成物を基材の表面に塗布して被膜を形成するにあたって、共重合加水分解物(B)が被膜の表層に浮き上がって局在する傾向にある。

[0121] このように共重合加水分解物(B)が被膜の表層に局在する理由は明らかではないが、加水分解物(A)は金属酸化物中空微粒子に親和して被膜中に均一に存在するが、金属酸化物微粒子に対する親和性を特に有しない共重合加水分解物(B)は金属酸化物微粒子から離れて、被膜の表層に浮き上がるものと推測される。特に基材がガラスなど共重合加水分解物(B)との親和性の低いものである場合、共重合加水分解物(B)は基材から離れた被膜の表層に局在し易いので、この傾向は大きくなる。

そしてこのように表層に共重合加水分解物(B)が偏在した状態で硬化被膜が形成されると、硬化被膜の表層には共重合加水分解物(B)に含有されているフッ素成分が局在することになり、フッ素成分の局在によって硬化被膜の表面の撥水・撥油性を高めることができ、硬化被膜の表面の防汚染性が向上する。

- [0122] 低屈折率を形成するコーティング材組成物中に含有せしめる金属酸化物中空微粒子に代えて、または、金属酸化物中空微粒子に併用して、下記の多孔質粒子を用いることができる。
- [0123] 多孔質粒子としてはシリカエアロゲル粒子、シリカ／アルミナエアロゲルなどの複合エアロゲル粒子、メラミンエアロゲルなどの有機エアロゲル粒子などを用いることができる。
- [0124] 好ましい多孔質粒子の例としては、(a)アルキルシリケートを溶媒、水、加水分解重合触媒とともに混合して加水分解重合させた後に、溶媒を乾燥除去して得た多孔質粒子、および、(b)アルキルシリケートを溶媒、水、加水分解重合触媒とともに混合して加水分解重合させ、ゲル化前に重合を停止させることにより安定化させたオルガノシリカゾルから乾燥により溶媒を除去して得た、凝集平均粒子径が10nm以上100nm以下である多孔質粒子が挙げられる。これらの多孔質粒子は、単一種または二種以上を組み合わせ用いることができる。
- [0125] アルキルシリケートを加水分解重合させた後に溶媒を乾燥除去して得られる多孔質粒子(a)は、例えば、米国特許明細書第4,402,827号、同第4,432,956号公報および同第4,610,863号公報に記載されているように、アルキルシリケート(アルコキシラン、シリコンアルコキシドとも称される)を溶媒、水、加水分解重合触媒とともに混合して加水分解・重合反応させた後に、溶媒を乾燥除去して得られる。
- [0126] 乾燥方法としては、超臨界乾燥が好ましい。具体的には、加水分解・重合反応させて得られたシリカ骨格からなる湿潤状態のゲル状化合物を、アルコールまたは液化二酸化炭素などの溶媒(分散媒)中に分散させて、この溶媒の臨界点以上の超臨界状態で乾燥する。例えば、ゲル状化合物を液化二酸化炭素中に浸漬し、ゲル状化合物が予め含んでいた溶媒の全部または一部を、その溶媒よりも臨界点が低い液化二酸化炭素に置換し、この後、二酸化炭素の単独系、または二酸化炭素と溶媒との

混合系の超臨界条件下で乾燥することによって、超臨界乾燥を行なうことができる。

[0127] 上記のようにシリカエアロゲルを製造するに際して、特開平5-279011号公報および特開平7-138375号公報に開示されているように、アルキルシリケートの加水分解・重合反応によって上述のようにして得られたゲル状化合物を疎水化処理することによって、シリカエアロゲルに疎水性を付与することが好ましい。このように疎水性を付与した疎水性シリカエアロゲルは、湿気や水などが浸入し難くなり、シリカエアロゲルの屈折率、光透過性などの性能が劣化することを防ぐことができる。この疎水化処理の工程は、ゲル状化合物を超臨界乾燥する前、または超臨界乾燥中に行なうことができる。

[0128] 疎水化処理は、ゲル状化合物の表面に存在するシラノール基の水酸基を疎水化処理剤の官能基と反応させ、シラノール基を疎水化処理剤の疎水基に置換させることによって行なう。疎水化処理を行なう方法としては、例えば、疎水化処理剤を溶媒に溶解させた疎水化処理液中にゲルを浸漬し、混合などによってゲル内に疎水化処理剤を浸透させた後、必要に応じて加熱して、疎水化反応を行なわせる方法がある。疎水化処理に用いる溶媒としては、例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノール、キシレン、トルエン、ベンゼン、N,N-ジメチルホルムアミド、ヘキサメチルジシロキサンなどを挙げることができる。

[0129] 溶媒は、疎水化処理剤が容易に溶解し、かつ、疎水化処理前のゲルが含有する溶媒と置換可能なものであればよく、これらに限定されるものではない。

[0130] 疎水化処理の後の工程で超臨界乾燥を行なう場合、疎水化処理に使用する溶媒は、超臨界乾燥の容易な媒体（例えばメタノール、エタノール、イソプロパノール、液体二酸化炭素など）であるか、またはそれと置換可能なものが好ましい。疎水化処理剤としては、例えばヘキサメチルジシラザン、ヘキサメチルジシロキサン、トリメチルメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、トリメチルエトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、メチルトリエトキシシランなどを挙げることができる。

[0131] シリカエアロゲル粒子はシリカエアロゲルの乾燥バルクを粉碎することによって得ることができる。しかし、本発明のように被膜を反射防止被膜などとして形成する場合、

後述のように硬化被膜の膜厚は100nm 程度に薄く形成されるものであり、シリカエアロゲル粒子はその粒子径を50nm 程度に形成することが必要になるが、バルクを粉砕して得る場合にはシリカエアロゲル粒子を粒径50nm 程度の微粒子に形成することは難しい。シリカエアロゲルの粒径が大きいと、硬化被膜を均一な膜厚で形成することや、硬化被膜の表面粗さを小さくすることが困難になる。

[0132] 多孔質粒子の他の好ましいものは、アルキルシリケートを溶媒、水、加水分解重合触媒とともに混合して加水分解重合させ、ゲル化前に重合を停止させることにより安定化させたオルガノシリカゾルから乾燥により溶媒を除去して得た、凝集平均粒子径が10nm以上100nm以下である多孔質粒子(b)である。この場合には、次のようにして微粒子状のシリカエアロゲル粒子を調製するようにするのが好ましい。まず、アルキルシリケートを溶媒、水、加水分解重合触媒とともに混合して、加水分解・重合することによって、オルガノシリカゾルを調製する。この溶媒としては例えばメタノールなどのアルコール、加水分解重合触媒としては例えばアンモニアなどを用いることができる。次に、ゲル化が起こる前にオルガノシリカゾルを溶媒で希釈し、またはオルガノシリカゾルをpH 調整することによって、重合を停止させることによりシリカ重合粒子の成長を抑制し、オルガノシリカゾルを安定化させる。

[0133] 希釈によりオルガノシリカゾルを安定化させる方法としては、例えば、エタノール、2-プロパノール、アセトンなどの最初に調製したオルガノシリカゾルが容易に均一に溶解する溶媒を用い、少なくとも2 倍以上の希釈率になるように希釈する方法を挙げることができる。このとき、最初に調製したオルガノシリカゾルに含まれる溶媒がアルコールで、かつ希釈溶媒としてもアルコールを用いる場合、そのアルコールの種類に特に限定されないが、最初に調製したオルガノシリカゾルに含まれるアルコールよりも炭素数の多いアルコールを用いて希釈することが好ましい。これは、シリカゾルの含有するアルコール置換反応により、希釈とともに加水分解重合反応が抑制される効果が高いためである。

[0134] 一方、pH 調整によりオルガノシリカゾルを安定化させる方法としては、例えば、最初に調製したオルガノシリカゾルにおける加水分解重合触媒がアルカリの場合は酸を添加し、また加水分解触媒が酸の場合はアルカリを添加し、オルガノシリカゾルのp

H を弱酸性に調整する方法を挙げることができる。この弱酸性とは、その調製に用いた溶媒の種類や水の量などにより適宜安定なpH を選択する必要があるが、おおよそpH3 ～4 が好ましい。例えば、加水分解重合触媒としてアンモニアを選定した場合のオルガノシリカゾルに対しては、硝酸や塩酸を添加することで、pH を3 ～4 にすることが好ましく、また加水分解重合触媒として硝酸を選定した場合のオルガノシリカゾルに対しては、アンモニアや炭酸水素ナトリウムなどの弱アルカリを添加することで、pH を3 ～4 にすることが好ましい。

[0135] オルガノシリカゾルを安定化させる方法は、上記のいずれかの方法を選択してもかまわないが、希釈とpH 調整を併用することはさらに有効である。またこれらの処理の際にヘキサメチルジシラザンやトリメチルクロロシランに代表される有機シラン化合物を同時に添加して、シリカエアロゲル微粒子の疎水化処理を行なうことによっても、加水分解重合反応を一層抑制することができる。

[0136] 次に、このオルガノシリカゾルを直接乾燥することによって、多孔質シリカエアロゲル微粒子を得ることができる。シリカエアロゲル微粒子は凝集平均粒子径が10 ～100 nmの範囲が好ましい。凝集粒径が100nmを超えると、上記のように硬化被膜の均一な膜厚を得ることや、表面粗さを小さくすることが困難になる。逆に、凝集平均粒径が10nm未満であると、マトリクス形成材料と混合してコーティング材組成物を調製する際に、マトリクス形成材料がシリカエアロゲル粒子内に入り込んでしまい、乾燥した被膜ではシリカエアロゲル粒子は多孔質体ではなくなるおそれがある。

[0137] 乾燥の具体的な方法は、オルガノシリカゾルを高圧容器内に充填し、シリカゾル中の溶媒を液化炭酸ガスにて置換した後に、32℃以上の温度、8MPa以上の圧力にし、その後に減圧するものであり、このようにオルガノシリカゾルを乾燥してシリカエアロゲル粒子を得ることができる。また、オルガノシリカゾルの重合成長を抑制する方法としては、上記の希釈法、pH 調整法の他に、ヘキサメチルジシラザン、トリメチルクロロシランに代表される有機シラン化合物を添加してシリカ粒子の重合反応を止める方法もあり、この方法の場合は、有機シラン化合物でシリカエアロゲル粒子を同時に疎水化できるので有利である。

[0138] 本発明のように被膜を反射防止被膜などとして形成する場合、硬化被膜はクリア感

を有する高い透明性(具体的には0.2%以下のヘーズに抑えることがより好ましい)を必要とする。このため、マトリクス形成材料にシリカエアロゲル粒子を添加してコーティング材組成物を調製するにあたって、シリカエアロゲル粒子はマトリクス形成材料に添加前に最初から溶剤に均一分散していることが好ましい。

[0139] このようにするにあたっては、まず、アルキルシリケートをメタノールなどの溶媒、水、アンモニアなどのアルカリ性加水分解重合触媒とともに混合して、加水分解・重合することによって、オルガノシリカゾルを調製する。次に、上記と同様にして、ゲル化が起こる前にオルガノシリカゾルを溶媒で希釈し、またはオルガノシリカゾルをpH調整することによって、シリカ重合粒子の成長を抑制し、オルガノシリカゾルを安定化させる。このように安定化させたオルガノシリカゾルをシリカエアロゲル分散液として用い、これをマトリクス形成材料に添加してコーティング材組成物を調製することができる。

[0140] この際、オルガノシリカゾル中のシリカエアロゲル粒子の凝集平均粒径は、100nmよりも小さく、10nmよりも大きい必要がある。凝集平均粒径が100nmを超えると、前述のように硬化被膜の特徴を発現することが困難になる。逆に、凝集平均粒径が10nm未満であると、コーティング材組成物を調製するためにマトリクス形成材料と混合した際に、マトリクス形成材料がシリカエアロゲル粒子内に入り込んでしまい、乾燥した被膜では、シリカエアロゲル粒子が多孔体ではなくなってしまう。凝集平均粒径を10nm以上にすることによって、シリカエアロゲル粒子内へのマトリクス形成材料の進入を防ぐことができる。

[0141] コーティング材組成物を塗布して被膜を形成する際の乾燥によって、溶媒が除去されてシリカエアロゲル粒子は多孔質体に形成される。

[0142] 本発明のコーティング材組成物において、エアロゲルよりなる多孔質粒子の含有量は、特に限定されるものではないが、コーティング材組成物の固形分に換算して5～80質量%の範囲が好ましい。含有量が5質量%未満であると、反射防止効果を目的として塗膜の屈折率を低減させる効果を十分に得ることができない。逆に、80質量%を超えて含有させると、均一な透明被膜を形成することが困難になる。さらに実用上、形成した塗膜の強度や外観などの成膜性も重要になるため、取り扱い易い被膜強度と、有効な低屈折率効果を両立させるうえで、エアロゲルよりなる多孔質粒子



の含有量は20 ～50 質量%の範囲がより好ましい。

- [0143] 上記のコーティング材組成物を用いれば、低屈折率の硬化被膜を容易に形成することができ、反射防止用途に好適である。例えば、基材の屈折率が1.60 以下の場合には、この基材の表面に屈折率が1.60 以上の硬化被膜を形成してこれを中間層とし、さらにこの中間層の表面に、上記コーティング材組成物による硬化被膜を形成するのが有効である。中間層を形成するための硬化被膜は、公知の高屈折率材料を用いて形成することができ、またこの中間層の屈折率は1.60 以上であれば、本発明に係るコーティング材組成物による硬化被膜との屈折率の差が大きくなり、反射防止性能に優れた反射防止基材を得ることができる。また、反射防止基材の硬化被膜の着色を緩和するために、中間層を屈折率の異なる複数の層で形成してもよい。
- [0144] 本発明において、低屈折率層の厚さは、10～1000nm、好ましくは30～500nm である。また、前述のように、低屈折率層は、少なくとも1層から構成されればよく、多層でもよい。
- [0145] 本発明の光学積層フィルムは、前述のように、ハードコート層の屈折率 $n_H$ と低屈折率層の屈折率 $n_L$ とが、式[1] $n_L \leq 1.37$ 、式[2] $n_H \geq 1.53$ 、および式[3] $\sqrt{n_H} - 0.2 < n_L < \sqrt{n_H} + 0.2$ を満足しなければならず、式[4] $1.25 \leq n_L \leq 1.35$ 、式[5] $n_H \geq 1.55$ 、および式[6] $\sqrt{n_H} - 0.15 < n_L < \sqrt{n_H} + 0.15$ 、を満足することが好ましい。これらの式が満たされることにより、光学積層フィルムの光反射率を低くすることができ、視認性、耐擦傷性および強度に優れた光学製品が得られる。
- [0146] 本発明の光学積層フィルムは、波長550nmにおける反射率が0.7%以下でかつ波長430nm～700nmにおける反射率が1.5%以下であることが好ましく、波長550nmにおける反射率が0.6%以下でかつ波長430nm～700nmにおける反射率が1.4%以下であることがさらに好ましい。
- [0147] 本発明の光学積層フィルムの層構成の一例を図1に示す。図1に示す光学積層フィルム50は、図中下側から、基材フィルム11、ハードコート層21、低屈折率層31、および防汚層41からなっている。
- [0148] 本発明の光学積層フィルムにおいては、基材フィルム11とハードコート層21との間にその他の層を介在させることができる。その他の層としては、プライマー層（図示を

省略)が挙げられる。

- [0149] プライマー層は、基材フィルムとハードコート層との接着性の付与および向上を目的として形成される。プライマー層を構成する材料としては、ポリエステルウレタン樹脂、ポリエーテルウレタン樹脂、ポリイソシアネート樹脂、ポリオレフィン樹脂、主鎖に炭化水素骨格および／またはポリブタジエン骨格を有する樹脂、ポリアミド樹脂、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、塩化ゴム、環化ゴムまたはこれらの重合体に極性基を導入した変性物が挙げられる。
- [0150] なかでも、主鎖に炭化水素骨格および／またはポリブタジエン骨格を有する樹脂の変性物および環化ゴムの変性物が好ましい。
- [0151] 主鎖に炭化水素骨格および／またはポリブタジエン骨格を有する樹脂としては、ポリブタジエン骨格またはその少なくとも一部を水素添加した骨格を有する樹脂、具体的には、ポリブタジエン樹脂、水添ポリブタジエン樹脂、スチレン・ブタジエン・スチレンブロック共重合体(SBS共重合体)およびその水素添加物(SEBS共重合体)などが挙げられる。中でも、スチレン・ブタジエン・スチレンブロック共重合体の水素添加物の変性物が好ましい。
- [0152] 導入する極性基としては、カルボン酸またはその誘導体が好ましく、具体的には、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸などの不飽和カルボン酸;塩化マレイル、マレイミド、無水マレイン酸、無水シトラコン酸などの不飽和カルボン酸のハロゲン化物、アミド、イミド、無水物、エステルなどの誘導体;などによる変性物が挙げられ、密着性に優れることから、不飽和カルボン酸または不飽和カルボン酸無水物による変性物が好ましく、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸がより好ましく、マレイン酸、無水マレイン酸が特に好ましい。これらの不飽和カルボン酸などの2種以上を混合して用い、変性してもよい。
- [0153] プライマー層の形成方法は特に制限されず、例えば、プライマー層形成用塗工液を公知の塗工方法により基材フィルム上に塗工して形成する方法が挙げられる。
- [0154] プライマー層の厚みは特に制限されないが、通常0.3～5 $\mu\text{m}$ 、好ましくは0.5～2 $\mu\text{m}$ である。
- [0155] 本発明の光学積層フィルムにおいては、低屈折率層を保護し、かつ、防汚性能を

高めるために、低屈折率層の上に防汚層(図1中の参照数字41)をさらに有してもよい。

- [0156] 防汚層を構成する材料としては、低屈折率層の機能が阻害されず、防汚層としての要求性能が満たされる限り特に制限はない。通常、疎水基を有する化合物を好ましく使用できる。具体例としては、パーフルオロアルキルシラン化合物、パーフルオロポリエーテルシラン化合物、フッ素含有シリコン化合物を使用することができる。防汚層の形成方法は、形成する材料に応じて、例えば、蒸着、スパッタリングなどの物理的気相成長法、CVDなどの化学的気相成長法、湿式コーティング法などを用いることができる。防汚層の厚みは特に制限はないが、通常20nm以下が好ましく、1～10 nmであるのがより好ましい。
- [0157] 本発明の光学積層フィルムは、光学特性に優れ、光反射率が低いことから、液晶表示装置の光学部材の反射防止性保護フィルムとして好適である。
- [0158] 反射防止性保護フィルムは、液晶表示装置において、外光の反射によるコントラストの低下や像の映り込みを防止するために用いられている。これらの反射防止性保護フィルムは、通常、液晶表示装置における観察側最上層に形成されている光学部材の反射防止性保護フィルムとして設けられることが多い。
- [0159] 本発明の光学積層フィルムは、前記光学部材として、液晶表示装置における反射防止性保護フィルム、特に偏光板の保護フィルムに好適である。
- [0160] 本発明の光学積層フィルムを備えた反射防止機能付き偏光板は、本発明の光学積層フィルムの基材フィルムの反射防止層が設けられていない側の一面に、偏光膜が積層された構成を有する。例えば、図2に示すように、反射防止機能付偏光板81は、偏光膜71に接着剤または粘着剤からなる層61を介して、偏光膜71の上側に光学積層フィルム50が積層された構成を有する。
- [0161] 使用できる偏光膜は、偏光子としての機能を有するものであれば、特に限定はされない。例えば、ポリビニルアルコール(PVA)系やポリエーテル系の偏光膜が挙げられる。
- [0162] 用いる偏光膜としては、偏光度が99.9%以上のものが好ましく、99.95%以上であることがさらに好ましい。偏光度は、2枚の偏光膜を偏光軸が平行になるように重ね合わせた場合の透過率( $H_0$ )と、直交に重ね合わせた場合の透過率( $H_{90}$ )それぞれ

を、JIS Z8701の2度視野(C光源)により、分光光度計を用いて測定し、以下の式から偏光度を求める。なお、前記 $H_0$ および $H_{90}$ は、視感度補正したY値である。

[0163] 
$$\text{偏光度(\%)} = [(H_0 - H_{90}) / (H_0 + H_{90})]^{1/2} \times 100$$

偏光膜の製造方法は特に限定されない。PVA系の偏光膜を製造する方法としては、PVA系フィルムにヨウ素イオンを吸着させた後に一軸に延伸する方法、PVA系フィルムを一軸に延伸した後にヨウ素イオンを吸着させる方法、PVA系フィルムへのヨウ素イオン吸着と一軸延伸とを同時に行う方法、PVA系フィルムを二色性染料で染色した後に一軸に延伸する方法、PVA系フィルムを一軸に延伸した後に二色性染料で吸着する方法、PVA系フィルムへの二色性染料での染色と一軸延伸とを同時に行う方法が挙げられる。また、ポリエチレン系の偏光膜を製造する方法としては、PVA系フィルムを一軸に延伸した後に脱水触媒存在下で加熱・脱水する方法、ポリ塩化ビニル系フィルムを一軸に延伸した後に脱塩酸触媒存在下で加熱・脱水する方法などの公知の方法が挙げられる。

[0164] 反射防止機能付偏光板は、本発明の光学積層フィルムの基材フィルムの反射防止層が設けられていない側の一面に、偏光膜を積層することにより製造することができる。基材フィルムと偏光膜との積層は、接着剤や粘着剤などの適宜な接着手段を用いて貼り合わせることができる。接着剤または粘着剤としては、例えば、アクリル系、シリコン系、ポリエステル系、ポリウレタン系、ポリエーテル系、ゴム系などが挙げられる。これらの中でも、耐熱性や透明性などの観点から、アクリル系のものが好ましい。

[0165] 本発明の光学積層フィルムを用いた反射防止機能付偏光板においては、偏光膜の基材フィルムが積層されていない方の面に、接着剤または粘着剤からなる層61を介して、別の保護フィルム(図示を省略)が積層されていてもよい。保護フィルムとしては、光学異方性が低い材料からなるものが好ましい。光学異方性が低い材料としては、特に制限されず、例えばトリアセチルセルロースなどのセルロースエステルや脂環構造を有する重合体樹脂などが挙げられるが、透明性、低複屈折性、寸法安定性などに優れる点から脂環構造を有する重合体樹脂が好ましい。脂環構造を有する重合体樹脂としては、本発明の基材フィルムの部分で記載したものと同様のものが挙げられる。接着剤または粘着剤としては、偏光板保護フィルムと偏光膜との積層に用い

る接着剤または粘着剤と同様のものが挙げられる。本発明の光学積層フィルムを用いた反射防止機能付偏光板の厚みは、特に制限されないが、通常 $60\mu\text{m}\sim 2\text{mm}$ の範囲である。

[0166] 本発明の光学積層フィルムを用いた反射防止機能付偏光板を備える液晶表示素子について、その層構成の一例を図3に示す。図3に示す液晶表示素子98は、下から順に、偏光板91、位相差板92、液晶セル93、および本発明の光学積層フィルムを用いた反射防止機能付偏光板81からなる。液晶表示素子98は、液晶セル93の片面に反射防止機能付偏光板81、他面に位相差板92を介して下側偏光板91を積層することにより作製される。

[0167] 反射防止機能付偏光板81は、液晶セル93上に、接着剤または粘着剤(図示を省略)を介して、偏光板面と貼り合わせて形成される。液晶表示素子98は、プラスチックの額縁に固定することによって保持される。

[0168] 液晶セル93は、例えば図4に示すように、透明電極94を備えた2枚の電極基板95の透明電極94面にそれぞれ配向膜を形成した後、それぞれの透明電極94が対向する状態で所定の間隔をあけて電極基板95を配置するとともに、その間隙に液晶96を封入することにより作製される。液晶セル93の液晶96封入部の両端縁部はシール97で封止されている。

[0169] 液晶表示装置の形成に際しては、例えば、輝度向上フィルム、プリズムアレイシート、レンズアレイシート、導光板、光拡散板、バックライトなどの適宜な部品を適宜な位置に1層または2層以上配置することができる。

液晶96の液晶モードは特に限定されない。液晶モードとしては、例えば、TN(Twisted Nematic)型、STN(Super Twisted Nematic)型、HAN(Hybrid Alignment Nematic)型、MVA(Multiple Vertical Alignment)型、IPS(In Plane Switching)型、OCB(Optical Compensated Bend)型、などが挙げられる。

[0170] また、図3に示す液晶表示装置98は、印加電圧が低い時に明表示、高い時に暗表示であるノーマリーホワイトモードでも、また、印加電圧が低い時に暗表示、高い時に明表示であるノーマリーブラックモードでも用いることができる。

- [0171] 本発明の光学積層フィルムを用いた光学製品は、広帯域にわたって低光反射率を達成できる反射防止機能付偏光板を備える。従って、特に液晶表示装置では、視認性に優れ(グレアや映り込みがない)、さらに明暗表示のコントラストに優れる。

### 実施例

- [0172] 本発明を、実施例を示しながら、さらに詳細に説明するが、本発明は以下の実施例のみに限定されるものではない。なお、部は特に断りのない限り重量基準である。

- [0173] 本実施例における物性の評価は、以下の方法によって行った。

#### (1) 基材フィルムの膜厚(基準膜厚、膜厚変動値)

フィルムを長さ方向に100mm毎に切り出し、その切り出したフィルムについて、接触式ウェブ厚さ計(明産社製、RC-101)を用いて、フィルムの幅方向に0.48mm毎に測定し、その測定値の算術平均値を基準膜厚 $T$ ( $\mu\text{m}$ )とした。膜厚変動は、前記測定した膜厚の内最大値を $T_{\text{MAX}}$ ( $\mu\text{m}$ )、最小値を $T_{\text{MIN}}$ ( $\mu\text{m}$ )として以下の式から算出した。

$$\text{膜厚変動}(\%) = (T_{\text{MAX}} - T_{\text{MIN}}) / T \times 100$$

- [0174] (2) 基材フィルムの揮発性成分の含有量(重量%)

基材フィルム200mgを、表面に吸着していた水分や有機物を完全に除去した内径4mmのガラスチューブの試料容器に入れた。次に、その容器を温度100℃で60分間加熱し、容器から出てきた気体を連続的に捕集した。そして、捕集した気体を熱脱着ガスクロマトグラフィー質量分析計(TDS-GC-MS)で分析し、その中で分子量200以下の成分の合計量を残留揮発性成分として測定した。

- [0175] (3) 基材フィルムの飽和吸水率(重量%)

ASTM D530に従い、23℃で1週間浸漬して増加重量を測定することにより求めた。

- [0176] (4) 基材フィルムのダイラインの深さまたは高さ( $\mu\text{m}$ )

非接触3次元表面形状・粗さ測定機(ザイゴ社製)を用いて、横5.6mm×縦4.4mmの視野で、縦を480分割、横を640分割して640×480升目で観察した。

- [0177] (5) ハードコート層および低屈折率層の屈折率

高速分光エリプソメーター(J. A. Woollam社製、M-2000U)を用いて、測定波長

245～1000nm、入射角55°、60° および65° で測定し、その測定値を元に算出した値を屈折率とした。

[0178] (6) 偏光膜の偏光度

2枚の偏光膜を偏光軸が平行になるように重ね合わせた場合の透過率( $H_0$ )と、直交に重ね合わせた場合の透過率( $H_{90}$ )それぞれを、JIS Z8701の2度視野(C光源)により、分光光度計を用いて測定し、以下の式から偏光度を求めた。なお、前記 $H_0$ および $H_{90}$ は、視感度補正したY値である。

$$\text{偏光度(\%)} = [(H_0 - H_{90}) / (H_0 + H_{90})]^{1/2} \times 100$$

[0179] (7) 光反射率(%)

光学積層フィルムの任意の3箇所について、分光光度計(日本分光社製:「紫外可視近赤外分光光度計V-570」)を用い、入射角5° で反射スペクトルを測定し、波長430～700nmにおける光反射率を求め、波長550nmにおける光反射率と、波長430～700nmにおける光反射率の最大値を波長430～700nmにおける光反射率とした。

[0180] (8) 視認性

得られた偏光板を適当な大きさ(10インチ四方)に切り出し、低屈折率層を形成させたほうの面を上面にして、図3に示す液晶表示素子に偏光板(図3の上側偏光板21)として組み込んで液晶表示素子を作製した。次いで、市販のライトボックス(商品名:ライトビュー-7000PRO、ハクバ写真産業社製)の上に、液晶表示素子をのせて簡易液晶パネルを作製し、液晶表示素子の表示を黒にして、正面よりパネルを目視にて観察し、以下の3段階で評価を行った。

○:グレア(視野内で過度に輝度が高い点や面が見えることによっておきる不快感や見にくさのことで、光源から直接または間接に受けるギラギラしたまぶしさなどのことをいう)や映りこみがまったくない。

△:グレアや映りこみが少し見られる。

×:グレアや映りこみが画面全面で見られる。

[0181] (9) コントラスト

前記(8)で作成した液晶表示パネルを暗室に設置し、暗表示の時と明表示の時の

正面から5° の位置における輝度を色彩輝度計(トプコン社製、色彩輝度計BM-7)を用いて測定した。そして、明表示の輝度と暗表示の輝度の比(=明表示の輝度/暗表示の輝度)を計算し、これをコントラストとした。コントラストが大きいほど、視認性に優れる。

[0182] 製造例1 基材フィルム1Aの製造

ノルボルネン系重合体(製品名「ZEONOR 1420R」、日本ゼオン社製;ガラス転移温度136℃、飽和吸水率0.01重量%未満)のペレットを、空気を流通させた熱風乾燥機を用いて110℃で、4時間乾燥した。そしてこのペレットを、リーフディスク形状のポリマーフィルター(濾過精度30 μm)を設置したダイリップ内面に表面粗さRa=0.05 μmのクロムメッキを施したリップ幅650mmのコートハンガータイプのTダイを有する短軸押出機を用いて、260℃で熔融押出して660mm幅の基材フィルム1Aを得た。得られた基材フィルム1Aの揮発性成分の含有量は0.01重量%以下、飽和吸水率は0.01重量%以下であった。また、この基材フィルム1Aの基準膜厚は40 μm、膜厚変動は2.3%、ダイラインの深さは0.01 μmであった。

[0183] 製造例2 ハードコート層形成用組成物H1の調製( $n_d^{20}=1.62$ )

5酸化アンチモンの変性アルコールゾル(固形分濃度30%、触媒化成社製)1000重量部に、紫外線硬化型ウレタンアクリレート(日本合成化学社製、商品名「紫光UV7000B」)100重量部、光重合開始剤(チバガイギー社製、商品名「イルガキュアー184」)4重量部を混合し、紫外線硬化型のハードコート層形成用組成物H1を得た。

[0184] 製造例3 ハードコート層形成用組成物H2の調製( $n_d^{20}=1.57$ )

5酸化アンチモンの変性アルコールゾル(固形分濃度30%、触媒化成社製)330重量部に、紫外線硬化型ウレタンアクリレート(日本合成化学社製、商品名「紫光UV7000B」)100重量部、光重合開始剤(チバガイギー社製、商品名「イルガキュアー184」)4重量部を混合し、紫外線硬化型のハードコート層形成用組成物H2を得た。

[0185] 製造例4 ハードコート層形成用組成物H3の調製( $n_d^{20}=1.51$ )

紫外線硬化型ウレタンアクリレート(日本合成化学社製、商品名「紫光UV7000B」)100重量部、光重合開始剤(チバガイギー社製、商品名「イルガキュアー184」)4重量部を混合し、紫外線硬化型のハードコート層形成用組成物H3を得た。



[0186] 製造例5 ハードコート層形成用組成物H4の調製 ( $n_d^{20} = 1.68$ )

5酸化アンチモンの変性アルコールゾル(固形分濃度30%、触媒化成社製)1530重量部に、紫外線硬化型ウレタンアクリレート(日本合成化学社製、商品名「紫光UV7000B」)100重量部、光重合開始剤(チバガイギー社製、商品名「イルガキュアー184」)4重量部を混合し、紫外線硬化型のハードコート層形成用組成物H4を得た。

[0187] 製造例6 低屈折率層形成用組成物L1の調製

テトラエトキシシラン166.4部にメタノール392.6部を加え、ヘプタデカフルオロデシルトリエトキシシラン  $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$  11.7部、さらに、0.005Nの塩酸水溶液29.3部 ( $[\text{H}_2\text{O}]/[\text{OR}] = 0.5$ )を加え、これをディスパーを用いてよく混合して混合液を得た。この混合液を25℃恒温槽中で2時間攪拌して、重量平均分子量を830に調整したフッ素/シリコーン共重合加水分解物(B)をマトリクス形成材料として得た(縮合化合物換算固形分10%)。

[0188] 次に、中空シリカ微粒子として中空シリカIPA(イソプロパノール)分散ゾル(固形分20重量%、平均一次粒子径約60nm、外殻厚み約10nm、触媒化成工業製)を用い、これをフッ素/シリコーン共重合加水分解物(B)に加え、中空シリカ微粒子/共重合加水分解物(B)(縮合化合物換算)が固形分基準で重量比が50/50となるように配合し、その後、全固形分が1%になるようにIPA/酢酸ブチル/ブチルセロソルブ混合液(希釈後の溶液の全量中の5%が酢酸ブチル、全量中の2%がブチルセロソルブとなるように、あらかじめ混合された溶液)で希釈し、さらにジメチルシリコーンジオール( $n \approx 40$ )を酢酸エチルで固形分1%になるように希釈した溶液を、中空シリカ微粒子と共重合加水分解物(B)(縮合化合物換算)の固形分の和に対して、ジメチルシリコーンジオールの固形分が2重量%になるように添加することによって、低屈折率層形成用組成物L1を調製した。

[0189] 製造例7 低屈折率層形成用組成物L2の調製

テトラエトキシシラン166.4部にメタノール493.1部を加え、さらに、0.005Nの塩酸水溶液30.1部 ( $[\text{H}_2\text{O}]/[\text{OR}] = 0.5$ )を加え、これをディスパーを用いてよく混合して混合液を得た。この混合液を25℃恒温槽中で2時間攪拌して、重量平均分子量を850に調整したシリコーン加水分解物(A)成分を得た。次に(C)成分として、(H

$\text{CO})_3 \text{SiCH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_7\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$  30.4部を加え、この混合液を25℃恒温槽中で1時間攪拌して、マトリクス形成材料を得た(縮合化合物換算固形分10%)。

[0190] 次に、中空シリカ微粒子として中空シリカIPA(イソプロパノール)分散ゾル(固形分20重量%、平均一次粒子径約60nm、外殻厚み約10nm、触媒化成工業製)を用い、これをシリコーン加水分解物(A)に加え、中空シリカ微粒子/マトリクス形成材料(縮合化合物換算)が固形分基準で重量比が40/60となるように配合し、その後、全固形分が1%になるようにIPA/酢酸ブチル/ブチルセロソルブ混合液(希釈後の溶液の全量中の5%が酢酸ブチル、全量中の2%がブチルセロソルブなるように、あらかじめ混合された溶液)で希釈し、さらにジメチルシリコーンジオール( $n \approx 40$ )を酢酸エチルで固形分1%になるように希釈した溶液を、中空シリカ微粒子とマトリクス形成材料(縮合化合物換算)の固形分の和に対して、ジメチルシリコーンジオールの固形分が2重量%になるように添加することによって、低屈折率層形成用組成物L2を調製した。

[0191] 製造例8 低屈折率層形成用組成物L3の調製

テトラエトキシシラン208部にメタノール356部を加え、さらに、0.005Nの塩酸水溶液36部( $[\text{H}_2\text{O}]/[\text{OR}]=0.5$ )を加え、これをディスパーを用いてよく混合して混合液を得た。この混合液を25℃恒温槽中で1時間攪拌して、重量平均分子量を780に調整したシリコーン加水分解物(A)をマトリクス形成材料として得た。

[0192] 次に、中空シリカ微粒子として中空シリカIPA(イソプロパノール)分散ゾル(固形分20重量%、平均一次粒子径約60nm、外殻厚み約10nm、触媒化成工業製)を用い、これをシリコーン加水分解物(A)に加え、中空シリカ微粒子/シリコーン加水分解物(縮合化合物換算)が固形分基準で重量比が50/50となるように配合し、さらに25℃恒温槽中で2時間攪拌して、重量平均分子量を980に調整した再加水分解物を得た(縮合化合物換算固形分10%)。

[0193] 一方、テトラエトキシシラン104部にメタノール439.8部を加え、ヘプタデカフルオロデシルトリエトキシシラン $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$  36.6部、さらに、0.005Nの塩酸水溶液19.6部( $[\text{H}_2\text{O}]/[\text{OR}]=0.5$ )を加え、これをディスパーを

用いてよく混合して混合液を得た。この混合液を25℃恒温槽中で2時間攪拌して、重量平均分子量を850に調整したフッ素／シリコーン共重合加水分解(B)を得た(縮合化合物換算固形分10%)。

[0194] そして再加水分解物(中空シリカ微粒子を含む)と共重合加水分解物(B)を、再加水分解物／共重合加水分解物(B)が固形分基準で80／20となるように配合し、その後、全固形分が1%になるようにIPA／酢酸ブチル／ブチルセロソルブ混合液(希釈後の溶液の全量中の5%が酢酸ブチル、全量中の2%がブチルセロソルブなるように、あらかじめ混合された溶液)で希釈し、低屈折率層形成用組成物L3を調製した。

[0195] 製造例9 低屈折率層形成用組成物L4の調製

テトラエトキシシラン166.4部にメタノール493.1部を加え、さらに、0.005Nの塩酸水溶液30.1部( $\text{H}_2\text{O}$ ／ $\text{OR}$ =0.5)を加え、これをディスパーを用いてよく混合して混合液を得た。この混合液を25℃恒温槽中で2時間攪拌して、重量平均分子量を850に調整したシリコーン加水分解物(A)成分を得た。次に(C)成分として、 $(\text{H}_3\text{CO})_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_7\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$  30.4部を加え、この混合液を25℃恒温槽中で1時間攪拌して、マトリクス形成材料を得た(縮合化合物換算固形分10%)。

[0196] 一方、テトラメトキシシラン、メタノール、水、28%アンモニア水を、それぞれ質量部で470:812:248:6の割合で混合した溶液を調製し、この溶液を1分攪拌した後、溶液にヘキサメチルジシラザンを溶液100重量部に対して20重量部添加攪拌し、さらにIPAで2倍に希釈することによって、ゲル化前に重合を停止させることにより安定化させ、多孔質シリカ粒子(平均粒子径:50nm)が分散されたオルガノシリカゾルを作製した。

[0197] 次に、中空シリカ微粒子として中空シリカIPA(イソプロパノール)分散ゾル(固形分20重量%、平均一次粒子径約60nm、外殻厚み約10nm、触媒化成工業製)を用い、これをシリコーン加水分解物(A)に加え、中空シリカ微粒子／多孔質粒子／マトリクス形成材料(縮合化合物換算)が固形分基準で重量比が30／10／60となるように配合し、その後、全固形分が1%になるようにIPA／酢酸ブチル／ブチルセロソルブ混合液(希釈後の溶液の全量中の5%が酢酸ブチル、全量中の2%がブチルセロ

ソルブするように、あらかじめ混合された溶液)で希釈し、さらにジメチルシリコーンジオール( $n \approx 250$ )を酢酸エチルで固形分1%になるように希釈した溶液を、中空シリカ微粒子とマトリクス形成材料(縮合化合物換算)の固形分の和に対して、ジメチルシリコーンジオールの固形分が2重量%になるように添加することによって、低屈折率層形成用組成物L4を調製した。

[0198] 製造例10 低屈折率層形成用組成物L5の調製

テトラエトキシシラン156部にメタノール402.7部を加え、ヘプタデカフルオロデシルトリエトキシシラン $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$  13.7部、さらに、0.005Nの塩酸水溶液27.6部( $[\text{H}_2\text{O}]/[\text{OR}]=0.5$ )を加え、これをディスパーを用いてよく混合して混合液を得た。この混合液を25℃恒温槽中で2時間攪拌して、重量平均分子量を830に調整したフッ素/シリコーン共重合加水分解物(B)をマトリクス形成材料として得た(縮合化合物換算固形分10%)。

[0199] 一方、テトラエトキシシラン208部にメタノール356部を加え、更に水126部および0.01Nの塩酸水溶液18部( $[\text{H}_2\text{O}]/[\text{OR}]=2.0$ )を混合し、これをディスパーを用いてよく混合して混合液を得た。この混合液を60℃恒温槽中で20時間攪拌して、重量平均分子量を8000に調整することにより、シリコーン完全加水分解物を得た(縮合化合物換算固形分10%)。

[0200] 次に、中空シリカ微粒子として中空シリカIPA(イソプロパノール)分散ゾル(固形分20重量%、平均一次粒子径約60nm、外殻厚み約10nm、触媒化成工業製)を用い、これをフッ素/シリコーン共重合加水分解物(B)に加え、中空シリカ微粒子/共重合加水分解物(B)/シリコーン完全加水分解物(縮合化合物換算)が固形分基準で重量比が50/40/10となるように配合し、その後、全固形分が1%になるようにIPA/酢酸ブチル/ブチルセロソルブ混合液(希釈後の溶液の全量中の5%が酢酸ブチル、全量中の2%がブチルセロソルブするように、あらかじめ混合された溶液)で希釈し、さらにジメチルシリコーンジオール( $n \approx 40$ )を酢酸エチルで固形分1%になるように希釈した溶液を、中空シリカ微粒子と共重合加水分解物(B)、およびシリコーン完全加水分解物(縮合化合物換算)の固形分の和に対して、ジメチルシリコーンジオールの固形分が4重量%になるように添加することによって、低屈折率層形成用組

成物L5を調製した。

[0201] 製造例11 低屈折率層形成用組成物L6の調製

テトラエトキシシラン208部にメタノール356部を加え、さらに、0.005Nの塩酸水溶液36部 ( $\text{H}_2\text{O}$  / 「OR」 = 0.5) を加え、これをディスパーを用いてよく混合して混合液を得た。この混合液を25℃恒温槽中で2時間攪拌して、重量平均分子量を850に調整したシリコーン加水分解物(A)をマトリクス形成材料として得た(縮合化合物換算固形分10%)。

[0202] 次に、中空シリカ微粒子として中空シリカIPA(イソプロパノール)分散ゾル(固形分20重量%、平均一次粒子径約60nm、外殻厚み約10nm、触媒化成工業製)を用い、これをシリコーン加水分解物(A)に加え、中空シリカ微粒子/加水分解物(A)(縮合化合物換算)が固形分基準で重量比が60/40となるように配合し、その後、全固形分が1%になるようにIPA/酢酸ブチル/ブチルセロソルブ混合液(希釈後の溶液の全量中の5%が酢酸ブチル、全量中の2%がブチルセロソルブなるように、あらかじめ混合された溶液)で希釈し、さらにジメチルシリコーンジオール( $n \approx 250$ )を酢酸エチルで固形分1%になるように希釈した溶液を、中空シリカ微粒子と加水分解物(A)(縮合化合物換算)の固形分の和に対して、ジメチルシリコーンジオールの固形分が2重量%になるように添加することによって、低屈折率層形成用組成物L6を調製した。

[0203] 製造例12 低屈折率層形成用組成物L7の調製

テトラエトキシシラン166.4部にメタノール493.1部を加え、さらに、0.005Nの塩酸水溶液30.1部 ( $\text{H}_2\text{O}$  / 「OR」 = 0.5) を加え、これをディスパーを用いてよく混合して混合液を得た。この混合液を25℃恒温槽中で1時間攪拌して、重量平均分子量を800に調整したシリコーン加水分解物(A)成分を得た。次に(C)成分として、 $(\text{H}_3\text{CO})_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_7\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$  30.4部を加え、この混合液を25℃恒温槽中で1時間攪拌して、重量平均分子量を950に調整したマトリクス形成材料を得た(縮合化合物換算固形分10%)。

[0204] 次に、中空シリカ微粒子として中空シリカIPA(イソプロパノール)分散ゾル(固形分20重量%、平均一次粒子径約60nm、外殻厚み約10nm、触媒化成工業製)を用

い、これをシリコーン加水分解物(A)に加え、中空シリカ微粒子／共重合加水分解(B) (縮合化合物換算)が固形分基準で重量比が30／70となるように配合し、その後、全固形分が1％になるようにIPA／酢酸ブチル／ブチルセロソルブ混合液(希釈後の溶液の全量中の5％が酢酸ブチル、全量中の2％がブチルセロソルブなるように、あらかじめ混合された溶液)で希釈し、さらにジメチルシリコーンジオール( $n \approx 40$ )を酢酸エチルで固形分1％になるように希釈した溶液を、中空シリカ微粒子とマトリクス形成材料(縮合化合物換算)の固形分の和に対して、ジメチルシリコーンジオールの固形分が2重量％になるように添加することによって、低屈折率層形成用組成物L7を調製した。

[0205] 製造例13 低屈折率層形成用組成物L8の調製

テトラメキシシランのオリゴマー(扶桑化学社製「メチルシリケート51」)とN, N-ジメチルホルムアミドを質量部470:406で混合攪拌することでA液を調製し、別途、水、28%アンモニア水、N, N-ジメチルホルムアミドを質量部500:10:406で混合攪拌することでB液を調製した。次にA液とB液を質量部で16:17の割合で混合し、混合直後から1分30秒経過した後に、この混合溶液をさらにメタノールで20倍希釈することで低屈折率層形成用組成物L8を調製した。

[0206] 製造例14 偏光膜の調製

厚さ45  $\mu\text{m}$ のPVAフィルム(重合度2400、ケン化度99.9%)を純水中で膨潤させてから、ヨウ素1重量%とヨウ化カリウム3重量%の混合水溶液に浸漬し、前記PVAフィルムを染色した。次いで、このフィルムを4.5重量%ホウ酸水溶液に浸漬し、長手方向に5.3倍延伸し、続いて5重量%ホウ酸水溶液に浸漬し、長手方向における総延伸倍率が5.5倍となるように延伸した。延伸後、フィルム表面の水分を取り除き、50℃で乾燥して偏光膜を調製した。この偏光膜の厚さは18  $\mu\text{m}$ 、偏光度は99.95%であった。

[0207] 実施例1

トリアセチルセルロース(TAC)フィルム(商品名;KC4UX2M、コニカ・ミノルタ社製、長さ1000m、幅650mm、厚み40  $\mu\text{m}$ )の片面に高周波電源(AGI-024、春日電機社製)を用いて、出力800Wで、12山×900mm×1極のバー電極で、電極

長900mm、ギャップ900  $\mu$  mの条件でコロナ放電処理を行い、表面張力が0.055 N/mになるように表面改質して基材フィルム1Bを得た。

[0208] 基材フィルム1Bの表面改質した面に製造例2で調製したハードコート層形成組成物H1を硬化後のハードコート層の膜厚が5  $\mu$  mになるように、ダイコーターを用いて連続的に塗布した。次いで、100℃で2分間乾燥させた後、紫外線照射(積算光量1000mJ/cm<sup>2</sup>)を行い、ハードコート層形成用組成物を硬化させ、ハードコート層積層フィルム1Cを得た。硬化後のハードコート層の膜厚は5  $\mu$  m、表面粗さは0.2  $\mu$  m、屈折率は1.62であった。

[0209] ハードコート層積層フィルム1Cのハードコート層を積層した面に高周波電源(AGI-024、春日電機社製)を用いて、出力1600Wで、12山×900mm×1極のバー電極で、電極長900mm、ギャップ900  $\mu$  mの条件でコロナ放電処理を行い、表面改質してハードコート層積層フィルム1Dを得た。

[0210] 製造例6で得られた低屈折率層形成用組成物L1を、ハードコート層積層フィルム1Dのハードコート層を積層した面に硬化後の低屈折率層の膜厚が100nmになるように、ダイコーターを用いて連続的に塗布した。次いで、120℃で2分間乾燥させた後、紫外線照射(積算光量400mJ/cm<sup>2</sup>)を行い、低屈折率層形成用組成物を硬化させ、光学積層フィルム1Eを得た。硬化後の低屈折率層の膜厚は100nm、屈折率は1.35であった。

[0211] 得られた光学積層フィルム1Eの低屈折率層などを形成させていない面に、1.5規定水酸化カリウムのイソプロピルアルコール溶液を25ml/m<sup>2</sup>塗布し、25℃で5秒間乾燥した。流水で10秒洗浄し、25℃の空気を吹き付けることでフィルムの表面を乾燥した。このようにして光学積層フィルム1Eの一方の表面のみをケン化した光学積層フィルム1Fを得た。

[0212] 得られた光学積層フィルム1Fのケン化した面に、ポリビニルアルコール系接着剤を介して、製造例14で得られた偏光膜を貼り合わせて反射防止機能付偏光板1Gを得た。この偏光板を用いて光学性能の評価を行った。評価結果を表1に示す。

[0213] 実施例2

低屈折率層形成用組成物L1の代わりに、低屈折率層形成用組成物L2を用いた

他は、実施例1と同様な操作を行い、光学積層フィルム2F(偏光板保護フィルム)および反射防止機能付偏光板2Gを得た。このときのハードコート層の屈折率は1.62、低屈折率層の屈折率は、1.37であった。この偏光板を用いて光学性能の評価を行った。評価結果を表1に示す。

[0214] 実施例3

基材フィルムとして、基材フィルム2Aの代わりに製造例1で得られた基材フィルム1Aを用いた、また、低屈折率層形成用組成物L1の代わりに、低屈折率層形成用組成物L3を用いた他は、実施例1と同様な操作を行い、光学積層フィルム3F(偏光板保護フィルム)および反射防止機能付偏光板3Gを得た。このときのハードコート層の屈折率は1.62、低屈折率層の屈折率は、1.36であった。この偏光板を用いて光学性能の評価を行った。評価結果を表1に示す。

[0215] 実施例4

低屈折率層形成用組成物L1の代わりに、低屈折率層形成用組成物L4を用いた他は、実施例1と同様な操作を行い、光学積層フィルム4F(偏光板保護フィルム)および反射防止機能付偏光板4Gを得た。このときのハードコート層の屈折率は1.62、低屈折率層の屈折率は、1.36であった。この偏光板を用いて光学性能の評価を行った。評価結果を表1に示す。

[0216] 実施例5

低屈折率層形成用組成物L1の代わりに、低屈折率層形成用組成物L5を用いた他は、実施例1と同様な操作を行い、光学積層フィルム5F(偏光板保護フィルム)および反射防止機能付偏光板5Gを得た。このときのハードコート層の屈折率は1.62、低屈折率層の屈折率は、1.33であった。この偏光板を用いて光学性能の評価を行った。評価結果を表1に示す。

[0217] 実施例6

低屈折率層形成用組成物L1の代わりに、低屈折率層形成用組成物L6を用いた他は、実施例1と同様な操作を行い、光学積層フィルム6F(偏光板保護フィルム)および反射防止機能付偏光板6Gを得た。このときのハードコート層の屈折率は1.62、低屈折率層の屈折率は、1.34であった。この偏光板を用いて光学性能の評価を行



った。評価結果を表1に示す。

[0218] 実施例7

ハードコート層形成用組成物H1の代わりに、ハードコート層形成用組成物H2を用いた他は、実施例1と同様な操作を行い、光学積層フィルム7F(偏光板保護フィルム)および反射防止機能付偏光板7Gを得た。このときのハードコート層の屈折率は1.57、低屈折率層の屈折率は、1.35であった。この偏光板を用いて光学性能の評価を行った。評価結果を表1に示す。

[0219] 実施例8

基材フィルムとして、基材フィルム2Aの代わりに製造例1で得られた基材フィルム1Aを用いた、また、低屈折率層形成用組成物L1の代わりに、低屈折率層形成用組成物L5を用いた他は、実施例7と同様な操作を行い、光学積層フィルム8F(偏光板保護フィルム)および反射防止機能付偏光板8Gを得た。このときのハードコート層の屈折率は1.57、低屈折率層の屈折率は、1.33であった。この偏光板を用いて光学性能の評価を行った。評価結果を表1に示す。

[0220] 比較例1

ハードコート層形成用組成物H1の代わりに、ハードコート層形成用組成物H3を用いた他は、実施例1と同様な操作を行い、光学積層フィルム9F(偏光板保護フィルム)および反射防止機能付偏光板9Gを得た。このときのハードコート層の屈折率は1.51、低屈折率層の屈折率は、1.35であった。この偏光板を用いて光学性能の評価を行った。評価結果を表1に示す。

[0221] 比較例2

低屈折率層形成用組成物L1の代わりに、低屈折率層形成用組成物L7を用いた他は、実施例1と同様な操作を行い、光学積層フィルム10F(偏光板保護フィルム)および反射防止機能付偏光板10Gを得た。このときのハードコート層の屈折率は1.62、低屈折率層の屈折率は、1.40であった。この偏光板を用いて光学性能の評価を行った。評価結果を表1に示す。

[0222] 比較例3

ハードコート層形成用組成物H1の代わりに、ハードコート層形成用組成物H4を用

いた他は実施例1と同様な操作を行い、ハードコート層積層フィルム11Dを得た。このときのハードコート層の屈折率は1.68であった。得られたハードコート層積層フィルム11Dに対して、低屈折率層形成用組成物L8をバーコーターによりウェット膜厚約2 $\mu$ mに塗布した。塗布後1分間放置した後に、当該基材を高圧容器内に入れ、高圧容器内を液化炭酸ガスで満たし、昇温後、40℃、10MPa、2時間の条件で超臨界乾燥することによって、ハードコート層上に膜厚100nmの低屈折率層を形成した光学積層フィルム11Eを得た。低屈折率層の屈折率は1.07であった。得られた光学積層フィルム11Eを実施例1と同様な操作を行い、反射防止機能付偏光板11Gを得た。この偏光板を用いて光学性能の評価を行った。評価結果を表1に示す。

[0223] [表1]

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6
ハードコート層形成用組成物	H1	H1	H1	H1	H1	H1
ハードコート層の屈折率	1.62	1.62	1.62	1.62	1.62	1.62
低屈折率層形成用組成物	L1	L2	L3	L4	L5	L6
低屈折率層の屈折率	1.35	1.37	1.36	1.36	1.33	1.34
反射率 550nm	0.5	0.7	0.5	0.6	0.3	0.4
反射率 430-700nm	1.2	1.4	1.2	1.3	1.0	1.1
視認性	○	○	○	○	○	○
コントラスト	300	200	300	250	350	330

	実施例7	実施例8	比較例1	比較例2	比較例3
ハードコート層形成用組成物	H2	H2	H3	H1	H4
ハードコート層の屈折率	1.57	1.57	1.51	1.62	1.68
低屈折率層形成用組成物	L1	L5	L1	L7	L8
低屈折率層の屈折率	1.35	1.33	1.35	1.40	1.07
反射率 550nm	0.6	0.5	1.0	1.2	4.2
反射率 430-700nm	1.2	1.2	1.6	1.8	4.9
視認性	○	○	△	△	×
コントラスト	260	300	150	100	20

[0224] 表1の結果から以下のことがわかる。本発明によれば、透明樹脂を含んでなる基材フィルムの上に、ハードコート層および少なくとも1層の膜からなる低屈折率層を、この順に積層してなる光学積層フィルムであって、該ハードコート層の屈折率を $n_H$ 、低屈折率層の屈折率を $n_L$ としたとき、次の式[1]、式[2]および式[3]

$$\text{式[1]: } n_L \leq 1.37$$

$$\text{式[2]: } n_H \geq 1.53$$

$$\text{式[3]: } (n_H)^{1/2} - 0.2 < n_L < (n_H)^{1/2} + 0.2$$

を満たす光学積層フィルム(実施例1~7)は、波長550nmにおける光反射率および

波長430～700nmにおける光反射率が小さく、視認性および明暗表示のコントラストに優れる。

- [0225] 一方、式〔1〕、〔2〕および式〔3〕を満たさない光学積層フィルム(比較例1～3)は波長550nmにおける光反射率および波長430～700nmにおける光反射率が大きく、視認性に劣るだけでなく、明暗表示のコントラストが悪い。

#### 産業上の利用可能性

- [0226] 本発明の光学積層フィルムは、光学特性に優れ、光反射率が低く、グレアや映り込みが少なく、視認性に優れることから、光学部材の反射防止性保護フィルムとして好適である。特に、液晶表示装置に用いたとき、明暗表示でのコントラストも優れる。

## 請求の範囲

- [1] 透明樹脂を含んでなる基材フィルムの片面に、直接または他の層を介してハードコート層およびエアロゲルを含んでなる低屈折率層をこの順に積層してなり、ハードコート層の屈折率を $n_H$ 、低屈折率層の屈折率を $n_L$ としたとき、以下の式〔1〕、〔2〕および〔3〕を満たす液晶表示装置用光学積層フィルム。

$$〔1〕 \quad n_L \leq 1.37$$

$$〔2〕 \quad n_H \geq 1.53$$

$$〔3〕 \quad (n_H)^{1/2} - 0.2 < n_L < (n_H)^{1/2} + 0.2$$

- [2] 低屈折率層が、外殻が金属酸化物で形成された中空微粒子と、下記(A)の加水分解物と下記(B)の共重合加水分解物の少なくとも一方と、下記(C)の加水分解性オルガノシランと、を含有して成るコーティング材組成物の硬化被膜である請求項1に記載の液晶表示装置用光学積層フィルム。

(A)一般式(1)：



(式(1)において、Xは加水分解性基である)

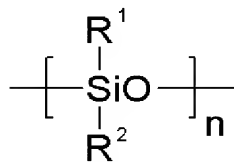
で表わされる加水分解性オルガノシランを加水分解して得られる加水分解物

(B)式(1)の加水分解性オルガノシランと、フッ素置換アルキル基を有する加水分解性オルガノシランとの共重合加水分解物

(C)撥水基を直鎖部に備えると共にアルコキシ基が結合したシリカ原子を分子内に2個以上有する加水分解性オルガノシラン

- [3] 加水分解性オルガノシラン(C)の撥水基が、下記式(2)または下記式(3)で示されるものである請求項2に記載の液晶表示装置用光学積層フィルム。

一般式(2)：



(式(2)において $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ はアルキル基、 $n$ は2～200の整数である)

一般式(3)：  $\text{—}(\text{CF}_2)_m\text{—}$

(式(3)においてmは2～20の整数である)

- [4] 低屈折率層が、外殻が金属酸化物で形成された中空微粒子と、下記(A)の加水分解物と下記(B)の共重合加水分解物の少なくとも一方と、下記(D)のシリコーンジオールとを含有してなるコーティング材組成物の硬化被膜であることを特徴とする請求項1ないし請求項3のいずれかに記載の液晶表示装置用光学積層フィルム。

(A)一般式(1):  $\text{SiX}_4$

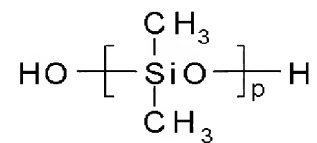
(式(1)において、Xは加水分解性基である)

で表わされる加水分解性オルガノシランを加水分解して得られる加水分解物

(B)式(1)の加水分解性オルガノシランと、フッ素置換アルキル基を有する加水分解性オルガノシランとの共重合加水分解物

(D)下記一般式(4)で表わされるジメチル型のシリコーンジオール

一般式(4):



(式(4)において、pは正の整数である)

- [5] シリコーンジオール(D)を表す式(4)中のpが20～100の整数であることを特徴とする請求項4に記載の液晶表示装置用光学積層フィルム。

- [6] 低屈折率層が、下記(A)の加水分解物と外殻が金属酸化物で形成された中空微粒子とを混合した状態で下記(A)の加水分解物を加水分解した再加水分解物と、下記(B)の共重合加水分解物とを含有してなるコーティング材組成物の硬化被膜である請求項1ないし請求項5のいずれかに記載の液晶表示装置用光学積層フィルム。

(A)一般式(1):  $\text{SiX}_4$

(式(1)において、Xは加水分解性基である)で表わされる加水分解性オルガノシランを加水分解して得られる加水分解物

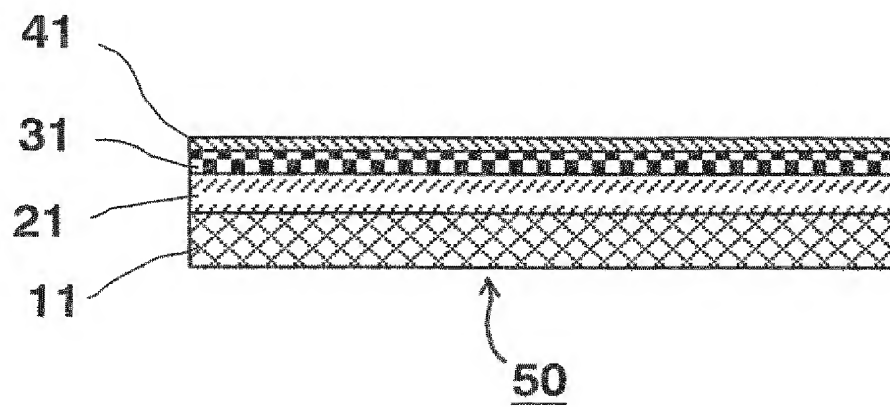
(B)式(1)の加水分解性オルガノシランと、フッ素置換アルキル基を有する加水分解性オルガノシランとの共重合加水分解物

- [7] 低屈折率層を形成するコーティング材組成物が、(a)アルキルシリケートを溶媒、水

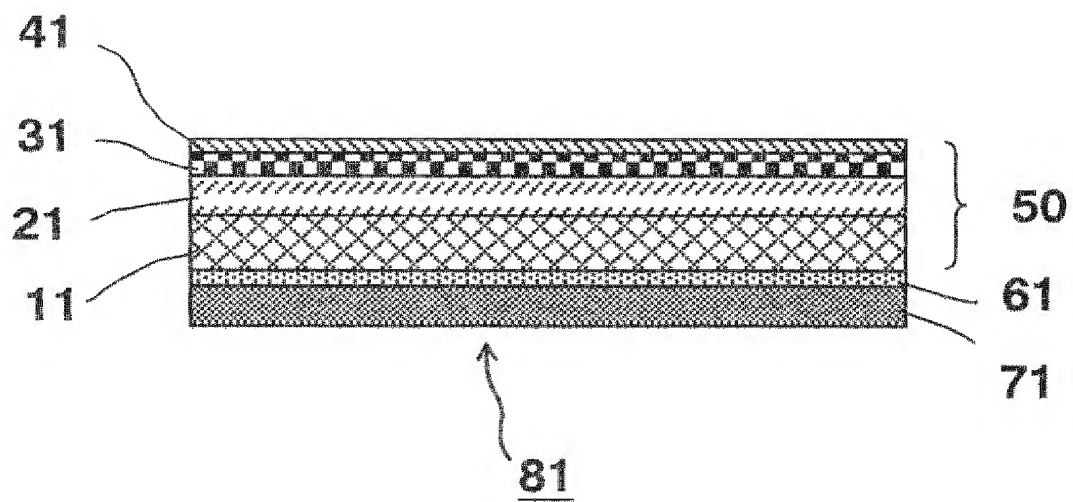
、加水分解重合触媒とともに混合して加水分解重合させた後に、溶媒を乾燥除去して得た多孔質粒子、または、(b)アルキルシリケートを溶媒、水、加水分解重合触媒とともに混合して加水分解重合させ、ゲル化前に重合を停止させることにより安定化させたオルガノシリカゾルから乾燥により溶媒を除去して得た、凝集平均粒子径が10nm以上100nm以下である多孔質粒子の少なくとも一方を含有する請求項2ないし請求項6のいずれかに記載の液晶表示装置用光学積層フィルム。

- [8] 上記(A)の加水分解物が、式(1)の加水分解性オルガノシランをモル比 $[\text{H}_2\text{O}]/[\text{X}]$ が1.0～5.0となる量の水の存在下、かつ酸触媒の存在下で加水分解して得られた、重量平均分子量が2000以上である部分加水分解物または完全加水分解物を含有する請求項2ないし請求項6のいずれかに記載の液晶表示装置用光学積層フィルム。
- [9] ハードコート層の屈折率 $n_H$ および低屈折率層の屈折率 $n_L$ が以下の式[4]、[5]および[6]の関係を満たす請求項2ないし請求項8のいずれかに記載の液晶表示装置用光学積層フィルム。
- 式[4]:  $1.25 \leq n_L \leq 1.35$
- 式[5]:  $n_H \geq 1.55$
- 式[6]:  $(n_H)^{1/2} - 0.15 < n_L < (n_H)^{1/2} + 0.15$
- [10] 波長550nmにおける反射率が0.7%以下で、波長430～700nmにおける反射率が1.5%以下である請求項2ないし請求項9のいずれかに記載の液晶表示装置用光学積層フィルム。
- [11] 基材フィルムのダイラインの深さまたは高さが0.1  $\mu\text{m}$ 以下である請求項2ないし請求項10のいずれかに記載の液晶表示装置用光学積層フィルム。
- [12] 透明樹脂が、脂環構造を有する重合体樹脂、セルロース樹脂およびポリエステル樹脂からなる群から選ばれる樹脂である請求項2ないし請求項11のいずれかに記載の液晶表示装置用光学積層フィルム。
- [13] 透明樹脂が、脂環構造を有する重合体樹脂である請求項2ないし請求項11のいずれかに記載の液晶表示装置用光学積層フィルム。

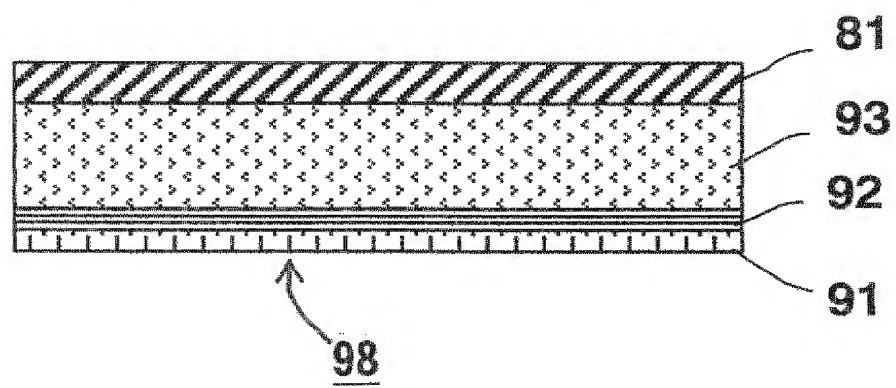
[図1]



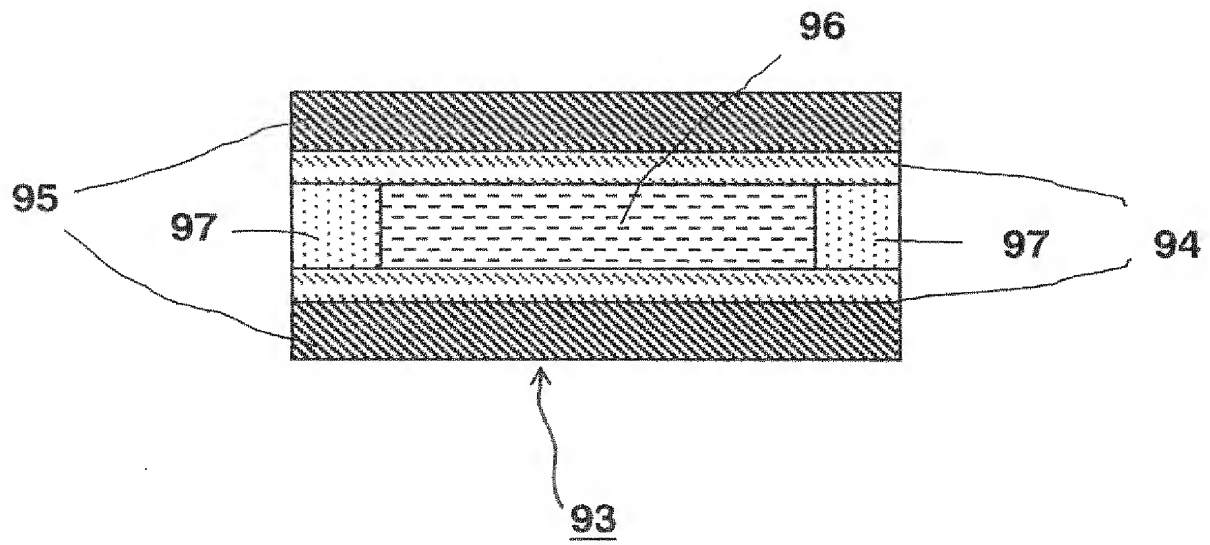
[図2]



[図3]



[図4]





## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/023527

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

**G02B1/11**(2006.01), **G02B1/10**(2006.01), **G02F1/1335**(2006.01), **G02B5/30**(2006.01)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

**G02B1/11**(2006.01), **G02B1/10**(2006.01), **G02F1/1335**(2006.01), **G02B5/30**(2006.01)

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2006
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2006	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2006

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2004-272197 A (Dainippon Printing Co., Ltd.), 30 September, 2004 (30.09.04), Claims; Par. Nos. [0023] to [0025], [0031], [0044] to [0052], [0065] to [0068], [0094], [0101] (Family: none)	1-3, 7, 9-13 4-5, 8
Y	JP 11-258403 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 24 September, 1999 (24.09.99), Claim 1; Par. Nos. [0008] to [0009], [0019] to [0020], [0026] to [0035] (Family: none)	4-5



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

## \* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
30 March, 2006 (30.03.06)

Date of mailing of the international search report  
11 April, 2006 (11.04.06)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/023527

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2003-205581 A (Nitto Denko Corp.), 22 July, 2003 (22.07.03), Par. Nos. [0012] to [0014], [0021], [0029] to [0038] & US 2003/0076596 A1	6
Y	JP 2003-202406 A (Matsushita Electric Works, Ltd.), 18 July, 2003 (18.07.03), Par. Nos. [0044], [0062] to [0064]; examples & WO 03/035780 A1 & EP 1447433 A1	8
Y	JP 57-209817 A (Jerzy W. Zarzycki), 23 December, 1982 (23.12.82), Full text; all drawings & US 4432956 A1 & EP 0067741 A2 & FR 2507171 A1	7
Y	JP 2004-287123 A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 14 October, 2004 (14.10.04), Preparation example 1 (Family: none)	11

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. G02B1/11 (2006. 01), G02B1/10 (2006. 01), G02F1/1335 (2006. 01), G02B5/30 (2006. 01)

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. G02B1/11 (2006. 01), G02B1/10 (2006. 01), G02F1/1335 (2006. 01), G02B5/30 (2006. 01)

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 0 6 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 0 6 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 0 6 年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2004 - 272197 A (大日本印刷株式会社) 2004. 09. 30, 特許請求の範囲, 【0023】 - 【0025】, 【0031】, 【0044】 - 【0052】, 【0065】 - 【0068】, 【0094】, 【0101】 (ファミリーなし)	1 - 3, 7, 9 - 1 3
Y		4 - 5, 8
Y	JP 11 - 258403 A (富士写真フイルム株式会社) 1999. 09. 24, 請求項 1, 【0008】 - 【0009】, 【0019】 - 【0020】, 【0026】 - 【0035】 (ファミリーなし)	4 - 5

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

3 0 . 0 3 . 2 0 0 6

国際調査報告の発送日

1 1 . 0 4 . 2 0 0 6

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)  
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5  
東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官 (権限のある職員)

山村 浩

2 V

3 3 0 9

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 2 7 1

様式PCT/ISA/210 (第2ページの続き) (2005年4月)